

Sammlung Götschen

Homogene Katalyse

I

Nicht-enzymatische Katalysen

Von

Hans v. Euler

und

Arne Ölander

Mit 3 Figuren



1037

Sammlung Götschen

Unser heutiges Wissen in kurzen,
klaren, allgemeinverständlichen
Einzeldarstellungen

Zweck und Ziel der „Sammlung Götschen“ ist, in Einzeldarstellungen eine klare, leichtverständliche und übersichtliche Einführung in sämtliche Gebiete der Wissenschaft und Technik zu geben; in engem Rahmen, auf streng wissenschaftlicher Grundlage und unter Berücksichtigung des neuesten Standes der Forschung bearbeitet, soll jedes Bändchen zuverlässige Belehrung bieten. Jedes einzelne Gebiet ist in sich geschlossen dargestellt, aber dennoch stehen alle Bändchen in innerem Zusammenhange miteinander, so daß das Ganze, wenn es vollendet vorliegt, eine einheitliche, systematische Darstellung unseres gesamten Wissens bilden dürfte.


Jeder Band in Leinen geb. RM 1.62

Sammelbezugspreise: 10 Exemplare

RM 14.40, 25 Exemplare RM 33.75,

50 Exemplare RM 63.00

106



Digitized by the Internet Archive
in 2024

Sammlung Götschen

Homogene Katalyse

I

Nicht-enzymatische Katalysen

Von

Hans v. Euler

und

Arne Ölander

Mit 3 Figuren

J. DELACOURT
Ingénieur



W a l t e r d e G r u y t e r & C o .

vormals G. J. Götschen'sche Verlagshandlung · J. Guttentag, Verlags-
buchhandlung · Georg Reimer · Karl J. Trübner · Veit & Comp.

Berlin 1931 Leipzig

Alle Rechte, insbesondere das Übersetzungsrecht,
von der Verlagshandlung vorbehalten.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorwort.....	5
Einleitung	6
1. Teil. Gasreaktionen.	
Allgemeines	18
Bimolekulare Reaktionen	21
Trimolekulare Reaktionen	27
Energie-Inhalt und Reaktionsfähigkeit der Moleküle ..	29
Monomolekulare Reaktionen.....	31
Die Übertragung von Aktivierungsenergie.....	39
Die Energieabgabe der Reaktionsprodukte	42
2. Teil. Katalytische Reaktionen in Lösungen	
a) Säuren- und Basen-Katalyse.....	
Inversion des Rohrzuckers	45
Spaltung des Diazoessigesters	48
Mutarotation der Glukose	49
Gleichgewicht, Spaltung und Bildung der Carbonsäure-Ester ..	56
Hydrolyse des Acetamids	60
Bildung und Gleichgewicht des Acetanilids	61
Hydrolyse des Dioxypiperazins	63
Vergleich zwischen der Wirkung enzymatischer und nichtenzy-	
matischer hydrolytischer Katalysatoren	66
b) Nichthydrolytische Spaltungen.	
Spaltung der Campho-Carbonsäure	67
Spaltungen des Acetessigesters	69
Nitramid-Spaltung	71
c) Oxydationen und Reduktionen.	
Oxydation des Hydrochinons zu Chinon	72
Oxydo-Reduktionen. Die Cannizzaro-Reaktion	77
Mikroheterogene Katalyse des Hydroperoxyds.....	78
Neutralsalzwirkungen.....	81

3. Teil. Besondere Formen katalytischer Wirkungen.	Seite
Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen	83
Autokatalysen	84
Potenzierte Katalysen	87
Negative Katalysen	88
Kettenreaktionen	89
Einfluß der Temperatur und Strahlung	
1. Reaktionsbeschleunigung durch Temperaturerhöhung	96
2. Photoreaktionen	101
Namen- und Sachverzeichnis	107

Abkürzungen der Literatur-Zitate.

- A. = Liebig's Annalen der Chemie.
 Anorg. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie.
 B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
 Arkiv = Arkiv f. kemi d. schwed. Akademie d. Wissenschaften.
 Chem. Jl. = Journal Chemical Society, London.
 H. = Hoppe-Seyler's Zeitschrift f. physiologische Chemie.
 Monatsh. = Monatshefte f. Chemie.
 Phys. Ch. = Zeitschrift f. physikalische Chemie.
 Preuß. Ak. = Sitzungs-Ber. d. Preußischen Akademie d. Wissensch.
 Proc. R. Soc. = Proceedings Royal Society, London.
 Sächs. Ak. = Sitzungsberichte der sächsischen Akademie d. Wissenschaften.
 Sv. K. T. = Svensk Kemisk Tidskrift.
 Trans. Faraday. = Transaction of the Faraday Society.
 Wien. Ak. = Sitzungsberichte d. Akademie d. Wissenschaften, Wien.
 Z. Phys. = Zeitschrift f. Physik.
 Z. Elektroch. = Zeitschrift f. Elektrochemie.

Vorwort.

Katalytische Probleme bilden in meinen beiden Stockholmer Instituten den Mittelpunkt unserer Untersuchungen, und ich bin deswegen der Aufforderung des Verlages, eine kurze Darstellung der Katalyse für die Sammlung Göschen zu bearbeiten unter Beschränkung auf das Gebiet der homogenen (und mikroheterogenen) Katalysen gern nachgekommen.

Die Aufgabe konnte in der Weise geteilt werden, daß der Vorstand der Enzymabteilung des Biochemischen Institutes, Herr Laborator Dr. *K. Myrbäck* es übernahm, die enzymatischen Katalysen in einem gleichzeitig erscheinenden besonderen Band zu beschreiben, während sich an diesem Band, welcher die nicht-enzymatischen homogenen Katalysen behandelt, mein langjähriger physikalisch-chemischer Mitarbeiter Herr Dozent Dr. *A. Ölander* beteiligte, dem ich besonders die Kapitel über Gasreaktionen und Photoreaktionen verdanke.

Das Bereich der heterogenen Katalysen ist vollständig abgetrennt worden.

Bei unserer Darstellung sind die Grundzüge der physikalischen Chemie, besonders der chemischen Kinetik, sowie der kinetischen Gastheorie als bekannt vorausgesetzt. Solche Ansprüche an den Chemiker wären vor 20 Jahren wohl noch zu hoch gewesen: in neuerer Zeit wird aber sowohl in akademischen Kreisen als in der Technik die Notwendigkeit erkannt, daß die junge Generation der Chemiker ihre Kenntnisse der physikalischen Chemie vertieft. Dazu sei dem Leser außer dem klassischen Werk von *Nernst* und dem kleineren Buch von *Eggert* noch besonders *Euckens* „Lehrbuch der chemischen Physik“ (Akad. Verlagsges. 1930) empfohlen.

Stockholm, Dezember 1930.

H. v. Euler.

Einleitung.

Die Bildung des Begriffes Katalyse und die erste Entwicklung der Kinetik katalytischer Reaktionen.

Berzelius war es bekanntlich, der in seinem 15. Jahresbericht 1836 den Begriff der Katalyse — den gleichen Ausdruck hatte schon 1597 Libavius in seiner „Alchymia“ gebraucht — in die Wissenschaft einführte. Die damals noch wenigen, scheinbar heterogenen Tatsachen, an welchen der geniale Forscher das wesentlich Gleichartige erkannte, bespricht er in der Einleitung zu seinem Referat über Pflanzenchemie (S. 237) unter der Rubrik:

„Einige Ideen über eine bei der Bildung organischer Verbindungen in der lebenden Natur wirksame, aber bisher nicht bemerkte Kraft.“

„Wenn in der unorganischen Natur durch die gemeinschaftliche Einwirkung mehrerer Körper auf einander neue Verbindungen entstehen, so geschieht es dadurch, daß sich Vereinigungsbestreben äußern, und sich besser zu befriedigen suchen, indem dabei die mit starken Verwandtschaften begabten Körper einerseits in gegenseitige Verbindung treten, während die verlassenen schwächeren sich andererseits ebenfalls vereinigen. Bis zu 1800 ahnte man nicht, daß hierbei außer dem Verwandtschaftsgrad noch etwas Anderes als die Wärme und zuweilen das Licht einwirkend sein könne. Da wurde der Einfluß der Elektrizität entdeckt, man fand bald, daß elektrische und chemische Relationen ein und das-

selbe seien und daß die Wahlverwandtschaft nur eine Folge der stärkeren entgegengesetzten elektrischen Relationen sei, welche von der Wärme und dem Lichte gesteigert werden. Noch hatten wir also keine andere Aussicht zur Erklärung der Entstehung von neuen Verbindungen, als daß sich Körper treffen, in denen die elektrischen Relationen durch Umsetzung der Bestandteile besser neutralisiert werden könnten. Als wir uns mit der Erfahrung, die wir aus der unorganischen Natur geschöpft hatten, zu dem Studium der chemischen Prozesse wendeten, die in der lebenden Natur vorgehen, fanden wir, daß in ihren Organen Körper von der verschiedenartigsten Beschaffenheit hervorgebracht werden, für welche das rohe Material im allgemeinen eine einzige Flüssigkeit oder Auflösung ist, die mehr oder weniger langsam in den Gefäßen umhergeführt wird. Bei den Tieren war dies besonders deutlich; hier sieht man Gefäße in einer ununterbrochenen Fortsetzung Blut aufnehmen, und ohne Zutritt einer andern Flüssigkeit, die darin doppelte Zersetzungen bewirken könnte, aus ihren Mündungen Milch, Galle, Harn usw. ausgeben. Es war klar, daß hier etwas vorging, zu dessen Erklärung uns die unorganische Natur noch keinen Schlüssel gegeben hatte. Nun machte Kirchhof die Entdeckung, daß Stärke, bei einer gewissen Temperatur in verdünnten Säuren aufgelöst, zuerst in Gummi und nachher in Traubenzucker verwandelt werde. Es lag da so ganz in unserer Betrachtungsweise solcher Veränderungen, nachzusuchen, was die Säure aus der Stärke aufgenommen hätte, so daß sich das übrige zu Zucker vereinigen könnte; allein es ging nichts Gasförmiges weg, mit der Säure fand man nichts verbunden, ihre ganze ursprünglich angewandte Menge konnte durch Basen wieder weggenommen werden, und in der Flüssigkeit fand man nur Zucker, dem Gewicht nach eher mehr, als die angewandte Stärke betrug. Die Sache blieb für uns eben so rätselhaft, wie eine Sekretion in der organischen Natur.“

Berzelius erwähnt dann noch andere ihm bekannte Fälle von Reaktionsbeschleunigungen.

Humphry Davy hatte gefunden, daß bis zu einer gewissen Temperatur erhitztes Platin die Eigenschaft hatte, in Berührung mit einem Gemenge von atmosphärischer Luft und Alkohol- oder Ätherdämpfen, eine Verbrennung der letzteren zu unterhalten. Bald folgte die von Edmund Davy beschriebene katalytische Oxydation von Alkohol zu Essigsäure, ferner Döbereiners Entdeckung, daß Platinschwamm das Vermögen hat, in die Luft ausströmendes Wasserstoffgas zu entzünden, welche kurz nachher durch eine gemeinschaftliche Untersuchung von Dulong und Thénard weiter studiert wurde. Schließlich folgte Mitscherlichs Untersuchung über die Ätherbildung. Mitscherlich zeigte, „daß Schwefelsäure von einer gewissen Verdünnung und Temperatur die Eigenschaft besitzt, den Alkohol, der in solcher Proportion in dieselbe geleitet wird, daß die dadurch entstehende Abkühlung gerade den durch das Erhitzen hinzukommenden Wärmezuschuß aufnimmt, in Äther und Wasser zu verwandeln, welche, da diese Temperatur weit höher ist, als der Siedepunkt des Wassers, von dem Gemische zusammen abdestillieren“. Wenn die Abkühlung des Destillates vollständig war, so beträgt sein Gewicht ebensoviel, als das des angewandten Alkohols. „Die Bereitungsmethode selbst, so wie auch das gleichzeitige Übergehen von Wasser mit dem Äther, waren zwar schon vor Mitscherlichs Versuchen bekannt; allein die Schlüsse, zu welchen dieselbe führten, hatte niemand vor ihm eingesehen. Er zeigte nun, daß bei dieser Temperatur die Schwefelsäure auf den Alkohol dieselbe Kraft ausübte, wie die Alkalien auf das Wasserstoffsuperoxyd; denn durch eine Affinität zum Wasser war sie nicht zu erklären, da das Wasser mit dem Äther wegging; und dies führte ihn wiederum zu dem Schluß, daß die Wirkung der Schwefelsäure und des Diastas auf Stärke

bei der Umwandlung der letzteren in Zucker von derselben Natur sei.“

Auf Grund dieser Tatsache sah es Berzelius als erwiesen an, daß viele Stoffe die Eigenschaft besitzen, „auf zusammengesetzte Körper einen von der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft ganz verschiedenen Einfluß auszuüben, indem sie dabei in dem Körper eine Umsetzung der Bestandteile in anderen Verhältnissen bewirken, ohne daß sie dabei mit ihren Bestandteilen notwendig selbst teilnehmen, wenn dies auch mitunter der Fall sein kann“. „Es ist dies eine ebensoviel der unorganischen als der organischen Natur angehörige neue Kraft zur Hervorrufung chemischer Tätigkeit, die gewiß mehr als man bis jetzt dachte, verbreitet sein dürfte, und deren Natur für uns noch verborgen ist . . . Ich werde diese Kraft, um mich einer in der Chemie wohlbekannten Ableitung zu bedienen, die katalytische Kraft der Körper und die Zersetzung durch dieselbe Katalyse nennen, gleichwie wir mit dem Wort Analyse die Trennung der Bestandteile der Körper, vermöge der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft verstehen. Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, daß Körper durch ihre bloße Gegenwart, und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen . . .“

Die nunmehr gebräuchliche Definition eines Katalysators ist etwa folgende:

Ein Katalysator ist ein Stoff, welcher, ohne selbst durch die Reaktion verbraucht zu werden, die Geschwindigkeit ändert, mit welcher eine Reaktion ihrem Gleichgewicht zustrebt.

Zieht man den damaligen Stand der exakten Naturforschung in Betracht und gibt den Inhalt der von Berzelius gegebenen Definition mit der heute üblichen Terminologie wieder, so erkennt man, daß Berzelius damals die kata-

lytischen Erscheinungen kaum hätte besser kennzeichnen können. Erst auf Grund der später (Wilhemmy, Guldberg, van't Hoff) gefundenen Grundsätze der chemischen Kinetik, hätte er, unter Einführung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Reaktionskonstante, seiner Definition eine exaktere Fassung geben können, wie dies ja später durch Wilhelm Ostwald geschehen ist.

Das von Berzelius deutlich formulierte und in seiner Wichtigkeit erkannte Problem erschien gewissermaßen zu früh am wissenschaftlichen Horizont; es war mit den damaligen theoretischen Mitteln nicht lösbar und dies ist wohl auch der Grund, weshalb diese wertvolle Anregung nicht früher wirksam geworden ist. So bleibt nicht selten eine Idee, welche die höchste Lebensfähigkeit in sich trägt, unfruchtbar, bis äußere Bedingungen eintreten, welche ihre weitere Entwicklung ermöglichen.

Im Kreis der Zeitgenossen blieb also die von Berzelius gelegte Grundlage zwar nicht unbeachtet, aber unbenützt. Berzelius hatte auf eine Erklärung der katalytischen Wirkungen verzichtet; seine Leistung bestand in der zielbewußten Zusammenstellung des Materials und in der Problemstellung.

Liebig, der nach einer faßbaren Deutung strebte, war durch seine früher gebildeten Ansichten über die Gärung gerade hinsichtlich der Auffassung katalytischer Wirkungen befangen. Immerhin mag sein intuitiver Geist etwas vom Wesen des Vorganges erfaßt haben, wenn er schreibt (Ann. d. Pharm. 30, 1839, S. 260):

„Es gibt Verbindungen, welche durch die stärksten Verwandtschaften nicht überwunden werden können, es gibt andere, welche sich durch die schwächsten Störungen des Gleichgewichts in den Anziehungen ihrer Bestandteile zerlegen, wo die unmerklichsten Temperaturunterschiede, die kleinste Störung des Elektrizitätszustandes ein Zerfallen be-

wirken. In der Natur ist aber ein ewiger Wechsel der Temperatur an und für sich gegeben, und jede Berührung zweier differenten Körper bewirkt, da eine absolute Indifferenz in der Anziehung zwischen verschiedenartigen chemischen Verbindungen nicht denkbar ist, eine Störung der Affinität, und da zwei Körper nicht gepreßt, geschlagen, gerieben oder nur berührt werden können, ohne den Elektrizitätszustand zu ändern, so sind dies hinreichende Störungen der Affinität bei Verbindungen, in welchen die Verwandtschaft der Bestandteile unendlich klein ist.“

Liebigs Anschauungen, daß der Katalysator die Bindung der Atome des Substrates an der zu spaltenden Stelle lockert, m. a. W., daß er das Substrat an dieser Stelle labiler macht, war zwar nicht so deutlich, daß man bestimmte Folgerungen hätte daraus ziehen können. Liebigs Hinweis „daß die Trägheit eine Rolle in den chemischen Prozessen spielt“ und seine Vorstellung, daß der Katalysator die Beweglichkeit in Betracht kommender Atome des Substrates erhöht, wird man gegenwärtig wohl als naheliegend und im Prinzip als berechtigt betrachten. Von einer vor etwa 30 Jahren maßgebenden Schule ist Liebigs Auffassung hart beurteilt worden; so fügt Ostwald an obiges Zitat die Kritik: „Das Argument wäre bindend, wenn jedesmal ein chemischer Vorgang mit einer Lagenänderung verbunden wäre. Bei Vorgängen in homogenen Gebilden aber ist keine Bewegung wirklich nachweisbar“ (Ältere Geschichte der Lehre von den Berührungswirkungen, Akad. Progr. Leipzig 1898, S. 42).

Mitscherlich schloß sich im wesentlichen den Auffassungen von Berzelius an; der von ihm eingeführte Name „Contactkraft“ hat sich lange in der Literatur erhalten; noch 1898 stellt Ostwald eine Reihe im homogenen System verlaufende Katalysen mit Vorgängen wie die Döbereiner'schen Reaktionen unter der Bezeichnung „Berührungswirkungen“ zusammen.

Ein grundlegender Fortschritt in der Erkenntnis der katalytischen Vorgänge kam durch Wilhelmy 1850. Dieser Forscher hatte eingehend eine Reaktion studiert, welche auch späterhin oft als Schulbeispiel gewählt wurde, nämlich die Inversion des Rohrzuckers durch Säuren. Er wies zunächst nach, daß die katalysierende Säure während der Zuckerinversionen nicht verbraucht wird, sondern daß nur der Zucker eine Veränderung erleidet. Ohne Kenntnis des Massenwirkungsgesetzes leitete Wilhelmy dann die Formel für den zeitlichen Verlauf der Inversion ab (vgl. S. 45) und berechnete dadurch zum ersten Male für eine katalytische Reaktion die Geschwindigkeitskonstante k , deren Zahlenwerte er für verschiedene Säuren maß (Pogg. Ann. 81, 413; 1850).

Durch das Massenwirkungsgesetz (Guldberg u. Waage, 1867, van't Hoff 1877) wurde dann sowohl die chemische Kinetik wie auch die chemische Statik auf eine feste theoretische Unterlage gestellt.

Die nächste Entwicklung der Reaktionskinetik vollzog sich im Gebiet der verdünnten wässrigen Lösungen. Grundsätzlich wichtig war der Befund, daß der Katalysator – wenigstens in einer Reihe einfacher Fälle – eine seiner Konzentration proportionale Reaktionsgeschwindigkeit (Reaktionskonstante) hervorruft (Harcourt u. Esson, 1867, – Wilh. Ostwald, 1884–1888). Es blieb nun noch die sehr verschiedene Wirkung der einzelnen Säuren bzw. Basen, also ihre spezifische katalytische Tätigkeit aufzuklären.

Ostwald zeigte an Reaktionen wie die Esterhydrolyse, welche von Säuren oder Basen katalysiert wird, daß eine angenäherte Parallelität besteht zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit des Katalysators (J. f. prakt. Chem. (2) 30; 1884). Der Beweis dafür war in folgender Tabelle enthalten.

Katalysator	Reaktionskonstante k		Leitfähigkeit
	Rohrzucker	Ester	
Salzsäure.....	100	100	100
Salpetersäure	100	92	100
Chlorsäure.....	104	94	100
Benzolsulfosäure	104	99	—
Trichloressigsäure	75	68	—
1/2 Schwefelsäure	54	55	59,5
Dichloressigsäure	27	23	33
Oxalsäure	19	18	20
Monochloressigsäure	5	4	6,4
Ameisensäure	1,5	1,3	2,3
Essigsäure	0,9	0,3	0,7

Bald machte Arrhenius darauf aufmerksam, daß die genannte Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit nicht strenge Gültigkeit beansprechen kann; nachdem er für Säuren und Basen Dissoziationsgrade berechnet hatte, lag es nahe zu versuchen, ob nicht die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration von katalysierenden Ionen proportional sei, wie in erster Annäherung zu erwarten war. Auch diese Proportionalität zeigte vielfach Abweichungen und zwar aus verschiedenen Gründen. Immerhin wurde später im Bereich sehr kleiner Katalysatorkonzentrationen diese Proportionalität zwischen der Konzentration des dissoziierten Anteiles der Säuren und Basen und der Reaktionsgeschwindigkeit recht gut bestätigt gefunden.

Bei der weiteren Verfolgung dieser Beziehung hat man öfters den Satz, daß die Geschwindigkeit einer Reaktion proportional sei der Konzentration der Wasserstoffionen unter Verzicht auf Genauigkeit dahin verkürzt, daß „die Wasserstoffionen proportional ihrer Konzentration katalysieren“, wodurch sich die Vorstellung einer Art Contactwirkung der H-Ionen in die katalytische Literatur eingedrängt hat.

„Theorien der Katalyse“ sind schon vor hundert Jahren

vielfach gegeben worden: mit dem Wiederaufblühen der experimentellen Forschung auf diesem Gebiet wurden sie so reichlich, daß es unmöglich ist, sie aufzuzählen.

Im großen ganzen hat die Auffassung Anschluß gewonnen, daß in vielen Fällen von Katalyse Zwischenprodukte zwischen Substrat und Katalysator auftreten. In einigen seit langer Zeit bekannten Fällen, wie z. B. bei der Ätherbildung aus Alkohol durch Schwefelsäure war diese Auffassung naheliegend, das Zwischenprodukt die Äthylschwefelsäure, konnte einwandfrei nachgewiesen werden. In den meisten Fällen aber konnte man die Existenz eines Zwischenproduktes nicht beweisen, noch weniger es isolieren oder quantitativ bestimmen; die Annahme blieb dann rein hypothetisch. Besonders wurde aber bei der Mehrzahl der in chemischen Arbeiten gegebenen theoretischen Erklärungsversuche unterlassen, darzutun, daß der Reaktionsweg über das Zwischenprodukt eine Verkürzung der Reaktionszeit veranlaßt.

Bis jetzt ist eine Lösung des Problemes der Katalyse weder durch die Annahme von Zwischenprodukten (abgesehen von gewissen, bei enzymatischen Reaktionen auftretenden Ergebnissen) noch durch sonstige Hypothesen oder Theorien erbracht worden, insofern noch keine gestattet, katalytische Wirkungen auf Grund anderer Daten innerhalb eines größeren Gebietes vor auszuberechnen.

Man kann wohl sagen, daß die Zeit für die exakte theoretische Behandlung des Katalyse-Problems erst jetzt herannaht. Erst auf Grund der neueren Ergebnisse der Atom- und Molekular-Physik erhalten wir die Grundlagen für eine deutlich formulierbare quantitative Beschreibung der Reaktionsbeschleunigungen.

Die moderne Reaktionslehre stützt sich auf die kinetische Gastheorie. Ihr entnehmen wir, daß die Molekeln einer Gasmasse sich in einem sehr ungleichen Zustand befinden, ver-

schieden sowohl hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit als ihrer inneren Energie. Auch für chemische Veränderungen sowohl in Gasen als in Lösungen müssen wir als Grundprinzip eine Ungleichheit der chemischen Reaktionsfähigkeit der einzelnen Moleküle nehmen, an ein Prinzip, welches zur Deutung des großen Einflusses der Temperatur auf chemische Vorgänge von Arrhenius eingeführt aber weiterhin nicht verwendet worden war.

Die neuere Kinetik und besonders die Lehre von der Katalyse wird sich also auf der Voraussetzung entwickeln, daß jede Reaktion durch die aktiven Molekeln jedes beteiligten Stoffes vermittelt wird. Der Vorgang im einzelnen beginnt also mit der Aktivierung des Moleküls, welche unter Aufnahme der Energie von außen, mit einem Energiehub, verbunden ist. Ein solches aktiviertes Molekül erfährt dann beim Zusammenstoß mit anderen die reaktionsbedingende Veränderung. Das reagierende Molekül hat dann einen Energieberg überschritten.

Moleküle in ihrem mittleren Zustand sind nun nach den Untersuchungen von London und Mitarb. von einem Potentialwall umgeben, welcher zur Reaktion überwunden werden muß, und zwar durch die Zufuhr der Aktivierungsenergie. Es scheint nun allgemein die Rolle des Katalysators zu sein, dem Substratmolekül das Überschreiten des Potentialwalles zu erleichtern mit oder ohne Senkung dieses Walles.

Wie dies geschieht, darüber liegen noch keine eingehenden Ergebnisse vor, und die Beantwortung dieser Frage ist das Ziel der gegenwärtigen Forschung. Nimmt das Substratmolekül an seinem Reaktionszentrum durch Salzbildung mit dem Katalysator eine elektrische Ladung auf, so tritt dadurch, soweit sich bis jetzt feststellen ließ, eine Aktivierung des Moleküls ein, die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit wird stark erhöht.

Der chemische Vorgang des angeregten Moleküls bzw.

zwischen den angeregten Molekülen wird ermöglicht durch den Reaktionsstoß. Im Reaktionssystem ist die weitaus größte Anzahl der Stöße ohne Erfolg. In der Kennzeichnung des „erfolgreichen Stoßes“ liegt der Schlüssel für das Verständnis der katalysierten wie auch der nicht katalysierten Reaktionen. Über die bis jetzt entwickelten Vorstellungen hinaus muß die kommende Theorie hier die außerordentliche Spezifität der chemischen Reaktionsfähigkeit zum Ausdruck bringen.

Wenn nun, wie erwähnt, im gegenwärtigen Zeitpunkt noch keine einheitliche und erschöpfende Darstellung der katalytischen Vorgänge gegeben werden kann, so ist es nicht ohne Interesse, diejenigen Tatsachen und theoretischen Grundlagen kennen zu lernen, auf welchen das neu zu errichtende Lehrgebäude stehen muß und welche also die Ausgangspunkte für die Weiterentwicklung unserer Wissenschaft auf diesem Gebiete zu werden versprechen.

Die folgende Darstellung ist auf die „Katalysen im homogenen System“ begrenzt. Das Gebiet der heterogenen Katalysen verdient schon in Rücksicht auf den enormen Einfluß, den es auf die Erfolge der modernen chemischen Technik gehabt hat, eine besondere Darstellung.

In theoretischer Hinsicht gewissermaßen weiter fortgeschritten ist die Gruppe homogener Katalysen, welche durch die Enzyme vermittelt wird. Bei der Wirkung der hydrolysierenden Enzyme hat sich nämlich die Annahme, daß sich das katalysierende Enzym mit dem Substrat verbindet als fruchtbar erwiesen und auf die Annahme solcher reaktionsvermittelnder Moleküle Enzym-Substrat baut sich gegenwärtig die enzymatische Kinetik auf. Durch die Prüfung an einem großen experimentellen Material hat diese Hypothese einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit gewonnen. Es ist nämlich in einer Reihe von Fällen gelungen, die Af-

finität bzw. das Gleichgewicht zwischen Enzym, Substrat und Zwischenprodukt zahlenmäßig festzulegen. Auch lassen sich über einige besondere Bindungen zwischen Enzym und Substrat bereits nähere Angaben machen. Unter Hinweis auf die gleichzeitig erscheinende Monographie von K. Myrbäck (Sammlung Götschen, Bd. 1038) wollen wir hier auf diese Enzymreaktionen nur gelegentlich eines Vergleichs mit nicht enzymatischen Katalysen kurz zurückkommen.

Wir beginnen die folgende Darstellung mit einer Übersicht über Gasreaktionen. Kinetische Untersuchungen an Gasen bieten der theoretischen Behandlung den Vorteil, daß es sich meist um einfache reagierende Stoffe handelt, deren Wechselwirkungen nicht durch die Moleküle eines Lösungsmittels kompliziert werden. Andererseits werden viele Gasreaktionen durch die Gefäßwände katalysiert, wodurch die an sich homogenen Prozesse zu heterogenen werden.

Der größte Teil der über homogene Katalyse ermittelten Tatsachen betrifft die Beschleunigung von Reaktionen in Lösungen, und unter diesen sind wiederum die in wäßrigen Lösungen verlaufenden Katalysen am eingehendsten durchgearbeitet worden. Dies kommt auch im Umfang der betreffenden Kapitel zum Ausdruck.

Von besonderem theoretischen und praktischen Interesse sind die reaktionsbeschleunigenden Einflüsse der Temperatur und der Strahlungen.

Der Beschreibung der einfacheren kinetischen Tatsachen sind Beispiele besonderer Formen von katalytischen Reaktionen, Autokatalysen, negativen Katalysen usw. angereicht, nebst kurzen Besprechungen der Gesichtspunkte, welche für eine Zusammenfassung und weitere Erforschung solcher Vorgänge in erster Linie in Betracht kommen.

1. Teil.

Gasreaktionen.

Allgemeines.

Die Gasreaktionen sind dadurch leichter theoretisch zu behandeln als Reaktionen in Flüssigkeiten oder sogar die in fester Phase, weil wir dank der längst entwickelten kinetischen Gastheorie vieles über die Verteilung und Mittelwerte der Geschwindigkeiten der Moleküle, sowie deren Stoßzahlen berechnen können. Wir wollen deshalb zuerst an einige Formeln aus der kinetischen Gastheorie erinnern, welche hier in Betracht kommen.

Das Maxwellsche Verteilungsgesetz: Der Bruchteil der anwesenden Moleküle, deren Geschwindigkeiten zwischen c und $c + dc$ cm sek. liegt, beträgt:

$$(1) \quad \frac{dN}{N} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dc = F(c) dc,$$

wo m die Maße eines Moleküls in g, k die Boltzmannsche Konstante $1,371 \cdot 10^{-16}$ erg Grad und T die absolute Temperatur ist.

Dann berechnet sich der Mittelwert der Geschwindigkeit aller Moleküle zu

$$(2) \quad c = \int_0^{\infty} c F(c) dc = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

und das mittlere Geschwindigkeitsquadrat zu

$$(3) \quad \overline{c^2} = \int_0^\infty c^2 F(c) dc = \frac{3kT}{m}.$$

Es gilt also

$$(4) \quad \overline{c^2} = \frac{8}{3\pi} \overline{c^2}.$$

Wenn wir schreiben $\frac{1}{2} mc^2 = \varepsilon$, so nimmt die Verteilungsfunktion (1) die Form an:

$$(5) \quad \frac{dN}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\frac{\varepsilon}{kT}.$$

Die jetzt besprochene fortschreitende Bewegung der Gasmoleküle erfordert zu ihrer vollständigen Beschreibung drei Angaben für jedes Molekül. Um die Lage eines Moleküls zu charakterisieren, gibt man zweckmäßig seine drei Koordinaten in einem Cartesischen Koordinatensystem an. Dann wird die Geschwindigkeit des Moleküls nicht nur der Größe, sondern auch der Richtung nach angegeben, wenn man die Komponenten der Geschwindigkeit längs den drei Achsen angibt. Man drückt dies so aus: Die fortschreitende Bewegung eines Moleküls hat drei Freiheitsgrade. Nach (3) ist die mittlere kinetische Energie eines Moleküls $\frac{1}{2} mc^2 = \frac{3}{2} kT$. Weil die drei Freiheitsgrade gleichberechtigt sind, entfällt auf jeden die mittlere Energie $\frac{1}{2} kT$ (erg.). Wenn ein Molekül rotieren kann oder innere Schwingungen ausführt, muß man noch mehrere Angaben machen, um den Zustand zu charakterisieren. Auf jeden neuen Freiheitsgrad der Rotation oder (harmonischen) Schwingung fällt jedoch die mittlere Energie $\frac{1}{2} kT$ (Waterstone's Äquipartitionssatz), wenn nur die Temperatur hinreichend hoch ist, um die Einwirkung der Energiequantelung verschwinden zu lassen, oder anders ausgedrückt, innerhalb des Gültigkeitsbereichs der klassischen Mechanik.

Mit dieser Einschränkung kommen wir zu folgendem

Verteilungssatz: Wenn die Energie sich auf n Freiheitsgrade verteilen kann, ist die Zahl der Moleküle, deren Energie zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ liegt:

$$(6) \quad \frac{dN}{N} = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{\frac{n}{2}-1} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\frac{\varepsilon}{kT}.$$

(Für die Gammafunktion gilt für ganzzahliges Argument:
 $\Gamma(n+1) = n \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots n$.)

Jetzt fragen wir: Wie viele Moleküle besitzen eine Energie ε größer als eine gegebene ε_0 ? Offenbar ist dieser Bruchteil

$$(7) \quad \frac{N_1}{N} = \int_{\varepsilon_0/kT}^{\infty} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{\frac{n}{2}-1} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\frac{\varepsilon}{kT}.$$

$$(8) \quad \text{Für } n = 2 \text{ wird dies einfach } \frac{N_1}{N} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}.$$

Für größere n wird das Resultat komplizierter, aber es genügt zuweilen, (8) als eine Näherung zu verwenden. Eine bessere Näherung ist

$$(9) \quad \frac{N_1}{N} = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)^{\frac{n}{2}-1} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}.$$

Aus den Formeln (8) bzw. (9) sehen wir, daß dieser Bruchteil mit der Temperatur außerordentlich stark ansteigt.

Es ist bequem, die Energie ε jedes Moleküles und die Konstante k mit Avogadros Zahl N zu multiplizieren. Dann bekommen wir die Energie pro Grammolekül $N\varepsilon = E$ und die Gaskonstante $Nk = R$. Wir ersetzen also oft in den obigen Formeln ε/kT mit E/RT und drücken E und R in Calorien (cal) aus ($R = 1.968$ cal/Grad).

Die Energie pro Grammolekül eines einatomigen Gases, wo nur die drei translatorischen Freiheitsgrade in Frage kommen, beträgt $3/2 \cdot RT \sim 3/2 T \sim 900$ cal. Welcher Bruchteil

der Moleküle hat eine Energie von mehr als 9000 cal/Mol.? Wir benutzen die Näherung (8) (also setzen $n = 2$ statt 3) und finden

$$N_1/N = e^{-9000/2.300} = 3 \cdot 10^{-7}.$$

Hundert Grad höher ist die mittlere Energie 1200 cal., aber der Bruchteil der betrachteten energiereichen Moleküle ist auf $N_1/N = e^{-9000/2.400} = 1.3 \cdot 10^{-5}$ oder mehr als das 40-fache gestiegen.

Die Moleküle, die im Gase hin und her fahren, stoßen oft gegeneinander. Sehr grob können wir sie uns vorstellen als Kügelchen mit dem Halbmesser r . Der Abstand ihrer Mittelpunkte beim Stoß beträgt dann $2r$. Wenn wir in jedem cm^3 n Moleküle haben und die mittlere Geschwindigkeit \bar{c} nach (2) definiert wird, finden nach Clausius und Maxwell pro Sekunde und cm^3

$$(10) \quad z = 2 \sqrt{2} \pi n^2 r^2 \bar{c}$$

Stöße statt. Jedes Molekül erleidet in der Sekunde

$$(11) \quad z' = 4 \sqrt{2} \pi n r^2 \bar{c}$$

Stöße; offenbar muß sein $nz' = 2z$, weil an jedem Stoß zwei Moleküle teilnehmen.

Bimolekulare Reaktionen.

Wir besprechen zunächst die bimolekularen Reaktionen, welche aus den Stoffen A und B das Produkt X bilden, und also nach dem Schema verlaufen:



Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß sie der Gleichung gehorchen:

$$(12) \quad \frac{dx}{dt} = k \quad ab,$$

wo a und b die Konzentrationen der reagierende Moleküle A und B bedeuten. Damit die Reaktion eintritt ist es not-

wendig, daß ein Molekül A und ein Molekül B miteinander zusammenstoßen. Für eine theoretische Betrachtung wird deshalb die Zahl der Stöße zwischen A- und B-Molekülen besonders wichtig. Für den einfachen Fall



ist die Stoßzahl bereits angegeben (10).

Wir wenden uns sogleich einem Beispiel zu, und zwar wählen wir eine Reaktion, die homogen in der Gasphase verläuft, also nicht durch eine heterogene, an den Gefäßwänden stattfindende Reaktion gestört wird, und bei welchen keine Komplikationen vorhanden sind, also eine nicht katalysierte Reaktion. Zum Verständnis der Reaktionsgeschwindigkeiten wird es sehr wertvoll sein, eine solche Reaktion durchzurechnen.

Wir wählen die von Bodenstein untersuchte Reaktion



und betrachten zunächst den Reaktionsverlauf von links nach rechts.

Bodenstein ging hier von reinem HJ aus. Die Anfangskonzentration sei a , die zur Zeit t zersetzte Menge sei x . Dann gilt:

$$(13) \quad \frac{dx}{dt} = k(a - x)^2 - k' \left(\frac{x}{2} \right)^2.$$

Rechts steht die Differenz der rechts- und linksgehenden Reaktionen. Wenn $dx/dt = 0$, ist für x die Gleichgewichtsmenge einzusetzen, und das Massenwirkungsgesetz ergibt:

$$\frac{(a - x)^2}{\left(\frac{x}{2} \right)^2} = \frac{k'}{k}.$$

Durch Integrieren gewinnt man eine Formel, durch welche man aus t und x die Konstanten k und k' berechnen kann. — Weiter ließ Bodenstein Jod und Wasserstoff sich vereinigen, auch diese Versuche geben Werte von k und k' . Das Resultat ist

in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die erste Spalte gibt die absolute Temperatur, die zweite die Konstante k der Jodwasserstoffzersetzung und die dritte die Konstante k' der HJ-Bildung. Die Konstanten sind angegeben mit Sekunden als Zeiteinheit und Grammoll pro Liter als Konzentrationseinheit.

Zersetzung und Bildung von HJ nach Bodenstein.

Temp.	k	k'
781	0.039 5	1.336
716	0.002 50	0.140
700	0.001 16	0.064 2
683	0.000 512	0.024 6
666	0.000 220	0.014 14
647	0.000 085 9	0.005 23
629	0.000 030 2	0.002 52
575	0.000 001 22	0.000 131 8
556	0.000 000 352	0.000 044 4

Die Zahlen der zweiten Spalte bedeuten also die Reaktionsgeschwindigkeiten, die sich bei den verschiedenen Temperaturen ergäben, wenn 1 Grammoll HJ im Liter vorhanden wäre (und kein H_2 und J_2), in Grammoll pro Sek. ausgedrückt. Durch Multiplizieren mit Avogadros Zahl $6.06 \cdot 10^{23}$ erhält man die Zahl der umgesetzten Moleküle HJ pro Sekunde. Aus der dritten Kolumne erhält man in der gleichen Weise die Zahl der umgesetzten Moleküle H_2 und J_2 , wenn die Konzentration beider ein Grammoll im Liter wäre.

Jetzt wollen wir berechnen, wie viele Stöße überhaupt zwischen HJ-Molekülen stattfinden, wenn die Temperatur 556° abs. und die Konzentration 1 Grammoll im Liter ist. Dies ist nach Formel (10) möglich.

Aus der inneren Reibung des HJ-Gases berechnet sich der Molekülhalbmesser $1.7 \text{ \AA} = 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Die mittlere Geschwindigkeit \bar{c} berechnet sich nach (2) zu

$$\sqrt{\frac{8kT}{128 \pi \cdot 6.06 \cdot 10^{23}}} = 3.0 \cdot 10^4 \text{ cm/sek}$$

(128 = Molgewicht des HJ, $6.06 \cdot 10^{23}$ = Zahl der Moleküle im Grammol, $k = 1.371 \cdot 10^{-16}$ = Boltzmanns Konstante.)

Dann wird die Stoßzahl

$$Z = 2 \cdot \frac{1}{2} \pi n^2 r^2 c = 2.8 \cdot 10^{31} \text{ Stöße cm}^3 \text{ sek.}$$

Von allen diesen Stößen führen aber nur

$$\frac{1}{2} \cdot 0.000\ 000352 \cdot 6.06 \cdot 10^{20} = 1.07 \cdot 10^{14}$$

Stöße in jedem cm^3 und jeder Sekunde zum Umsatz ($\frac{1}{2}$, weil nach jedem erfolgreichen Stoß zwei Moleküle umgesetzt werden). Wir sehen sogleich, daß auch bei den höheren Temperaturen, auf welche sich die Messung der Reaktion bezieht, nur ein verschwindend kleiner Bruchteil der Stöße erfolgreich ist.

Hieraus müssen wir den Schluß ziehen, daß einige Moleküle besonders reaktionsfähig sind, und man stellt sich vor, daß diese ausgezeichneten Moleküle besonders energiereich sind.

Zwei Moleküle haben zwar zusammen 6 translatorische Freiheitsgrade, aber für die Heftigkeit des Stoßes kommen nur 3 in Frage, weil hier nur ihre relative Bewegung gegeneinander von Bedeutung ist. Weiter haben die Moleküle Rotations- und Schwingungsenergie. Wir wollen jedoch bei der Berechnung die Näherungsformel (8) verwenden, d. h. setzen $n = 2$.

Wir versuchen den Ansatz: Der Stoß führe zur Reaktion, wenn die Energie der zusammenstoßenden Moleküle einen bestimmten Wert ϵ übersteigt, den man *Aktivierungsenergie* nennt.

Wir messen geeignet diese Energie in cal/Grammol statt in Erg pro Molekül und schreiben dafür E; dann müssen wir noch in (8) k durch R ersetzen, wie schon besprochen wurde.

Wir setzen also:

$$\frac{\text{Zahl der wirksamen Stöße}}{\text{Zahl aller Stöße}} = \frac{1.07 \cdot 10^{14}}{2.8 \cdot 10^{31}} = 3.8 \cdot 10^{-18} = e^{-E/RT}$$

Dies gibt $E = -1.986 \cdot 556 \log \text{ nat } 3.8 \cdot 10^{-18} = 44\,300 \text{ cal.}$ So groß muß also die Aktivierungswärme sein, damit sie die kleine Zahl von erfolgreichen Stößen bei 556° abs. erklären kann. Jetzt wollen wir diese Vorstellung prüfen.

Dies könnte dadurch geschehen, daß die gleiche Rechnung für andere Temperaturen durchgeführt wurde. Dann müßte sich innerhalb der Versuchsfehler derselbe Wert von E ergeben; es mag dies dem Leser als Übungsaufgabe empfohlen werden. Man kann auch aus dem jetzt gewonnenen Wert für E und aus der gesamten Stoßzahl für verschiedene Temperaturen die Umsetzung berechnen und mit der Messung vergleichen. Hier wird wegen der Eigenschaften der Exponentialfunktionen die Einwirkung von Fehlern sehr in Betracht kommen; man darf nur größenordnungsmäßige Übereinstimmung erwarten. Hier wollen wir nur eine kürzere Prüfung durchführen:

Wir versuchen, ob sich die gemessene Wertreihe von k durch die Formel $k = a \cdot e^{-E/RT}$ darstellen läßt, und wenn dies der Fall ist, berechnen wir hieraus einen Wert E , den wir mit den früher gewonnenen vergleichen wollen.

Es soll also gelten $\log k = \text{const.} - E/RT$. Man trägt also $\log k$ als Ordinate gegen $1/T$ als Abscisse auf Koordinatenpapier auf. Wenn E eine Konstante ist, sollen die Punkte alle auf einer Geraden liegen, was in der Tat der Fall ist. Die Neigung der Geraden beträgt E/R , aus der Neigung der gezeichneten Linie wird man den Wert $E = 44000 \text{ cal.}$ finden.

Die Übereinstimmung ist vorzüglich. Wir wollen nun aber auch die Genauigkeit besprechen. Zuerst haben wir die Versuchsfehler, die eine Unsicherheit von Hunderten von cal. beträgt. Weiter ist die Stoßzahlberechnung sehr unsicher.

Denn die Moleküle sind tatsächlich keine Kügelchen, und deshalb ist es sehr schematisch, den aus den Formeln für die innere Reibung hervorgegangenen Halbmesser für einen so viel heftigeren Vorgang als die chemische Reaktion zu verwenden. Und schließlich haben wir eine Formel benutzt, die nur exakt gilt, wenn die Zahl der Freiheitsgrade $= 2$ ist. Deshalb müssen wir sagen, daß die gute Übereinstimmung teilweise zufällig ist und daß man eine viel schlechtere Übereinstimmung hätte finden können.

Immerhin muß diese Vorstellung von aktivierten Molekülen im Grunde richtig sein, denn sie bewährt sich nicht nur an obigem Beispiel, was ja ein Zufall sein könnte, sondern immer. Nur können die Verhältnisse zuweilen komplizierter sein als bei dieser Reaktion; wir werden einige derartige Komplikationen kennen lernen. Hier kann schon vorausgeschickt werden, daß die notwendige Energiemenge noch keine hinreichende Bedingung für Reaktion ist. Bei der besprochenen Reaktion reagieren zwar (wenigstens nahe) alle hinreichend energiereichen Moleküle, aber bei anderen Reaktionen kann der Umsatz bei gewissen Stößen unterbleiben. Eine einfache Ursache hierfür kann sein, daß nur eine besondere Gruppe im Molekül reaktionsfähig ist. Stöße auf die anderen Molekülteile können natürlich nicht erfolgreich sein.

Es empfiehlt sich, daß der Leser selbst eine ähnliche Berechnung für die Reaktion $H_2 + J_2 = 2HJ$ durchführt. Hier kommt die Stoßzahl zwischen H_2 - und J_2 -Molekülen in Frage. Sie kann mit hinreichender Genauigkeit gesetzt werden:

$$(14) \quad z_{12} = \pi n_1 n_2 (r_1 + r_2)^2 \sqrt{\overline{c_1^2} + \overline{c_2^2}},$$

wo $r_{H_2} = 1.1 \text{ ÅE}$ und $r_{J_2} = 1.9 \text{ ÅE}$ ist. Es ergibt sich eine ähnliche Übereinstimmung, wie bei der hier durchgerechneten Reaktion.

Trimolekulare Reaktionen.

Eine trimolekulare Reaktion

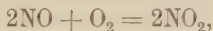


wird eine Geschwindigkeit haben, die durch die Gleichung geregelt ist:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot abc.$$

Für das Zustandekommen einer solchen Reaktion wird erfordert: während zwei von den zu reagierenden Molekülen sich in der Periode des Zusammenstoßens befinden, soll das dritte hinzukommen. Für die molekularstatistische Berechnung der Häufigkeit solcher Dreierstöße muß man den Begriff der Stoßdauer einführen, der jedoch in mancher Hinsicht unbestimmt ist.

Dreierstöße sind natürlich viel seltener als Zweierstöße. Damit die Reaktionsgeschwindigkeit nicht unmeßbar klein wird, darf der Faktor $e^{-E/RT}$ nicht zu klein sein, d. h. die Aktivierungsenergien müssen klein sein. Demnach ist auch der Temperaturkoeffizient bei den sehr spärlich vorkommenden gemessenen trimolekularen Reaktionen klein; bei der von Bodenstein untersuchten Reaktion



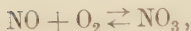
ist der Temperaturkoeffizient sogar negativ, wie die folgenden Werte von k zeigen:

Abs. Temp.	273	333	470	564	662
$10^6 k$	209	133	90	68	61

Dies muß daher kommen, daß die Stoßdauer bei höheren Temperaturen kleiner ist und die Wahrscheinlichkeit eines Dreierstoßes damit vermindert wird.

Trautz und Schlueter wiesen darauf hin, daß diese Reaktion auch als eine Folge von zwei bimolekularen Reaktionen aufgefaßt werden kann, z. B. in folgender Weise.

Primär findet das Gleichgewicht statt:

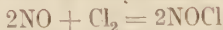


welches weit nach links verschoben ist. Dann folgt:



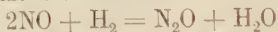
Weil die Konzentration von NO_3 mit NO und O_2 proportional ist, wird die Bildung von NO_2 proportional $[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$. Der negative Temperaturkoeffizient wird dann durch die bei höherer Temperatur weitergehende Dissoziation des NO_3 erklärt. Zunächst lehnte aber Bodenstein diese Deutung als gezwungen ab. Es muß jedoch daran erinnert werden, daß Raschig bei anderer Gelegenheit ein schnell zerfallendes Stickoxyd NO_3 gefunden hatte. Zwischen Bodensteins und Trautz's Auffassung besteht jedoch kein sehr großer prinzipieller Unterschied, weil eine Stoßdauer des (NO, O_2) ebenso endlich ist wie die Lebensdauer eines Moleküls NO_3 , nur kleiner.

Die Bildungen von Nitrosylchlorid und -bromid nach



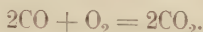
können auch in der gleichen Weise aufgefaßt werden. Sie haben auch einen sehr kleinen, allerdings positiven Temperaturkoeffizienten.

Dagegen besitzt die Reaktion

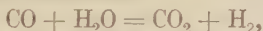


einen viel größeren Temperaturkoeffizienten, nämlich entsprechend einer Aktivierungsenergie von 44000 cal. Dementsprechend ist ihre Geschwindigkeit viel kleiner, als bei den eben besprochenen Reaktionen; erst bei 1100° abs. erreicht sie denselben Wert, wie ihn jene schon bei Zimmertemperatur besitzen.

Wie schon erwähnt, sind trimolekulare Reaktionen recht selten. Reaktionen, die der Bruttoformel nach tri- oder noch höher-molekular sind, verlaufen in der Tat meist durch mehrere Teilreaktionen. Überhaupt verlaufen die Reaktionen nur selten wie die Bruttoreaktion angibt. Ein altes Beispiel liefert die Reaktion

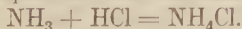


Zwar ist es kaum möglich, die Geschwindigkeit dieser Reaktion zu messen, weil sie bei den Temperaturen, wo sie gemessen werden könnte, durch eine heterogene Reaktion an der Gefäßwand verdeckt wird, aber in der Explosion müßte sie doch als homogene Gasreaktion stattfinden. Nun hat aber Dixon längst nachgewiesen, daß die Explosion an die Gegenwart von Wasserspuren gebunden ist. Es ist dies eine typische Erscheinung der Katalyse. In die Bruttoformel geht das Wasser gar nicht ein, es ist nach wie vor der Reaktion in der gleichen Menge vorhanden. Die Erklärung ist die, daß die Reaktion in mehreren Stufen verläuft. Als erste Stufe wird man zunächst annehmen:



also eine bimolekulare Reaktion. Dann wird der Wasserstoff in irgend einer Weise zu Wasser verbrannt, was ebenso durch eine Reihe von bimolekularen Reaktionen geschieht. Die scheinbar so einfache Reaktion erweist sich also als sehr kompliziert. Sie ist in der Tat eine sogenannte Kettenreaktion; diesen Begriff werden wir später ausführlicher besprechen.

Auch einige andere Fälle sind bekannt, wo eine winzige Menge von Wasser eine Reaktion bedingt; allerdings sind diese nicht so zahlreich, wie manche Verfasser behaupten. Das wichtigste Beispiel ist wohl die Reaktion



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion einwandfrei zu messen, ist bisher aber nicht gelungen.

Energie-Inhalt und Reaktionsfähigkeit der Moleküle.

Der Energieinhalt der Moleküle, welcher also für ihre Reaktionsfähigkeit notwendig ist, kann aus der translatorischen kinetischen Energie bestehen. Weiter können die Moleküle rotieren, ihre Atome können Schwingungen gegeneinander

ausführen, schließlich können Elektronen erregt werden und auf höheres Energieniveau kommen. Alle diese Vorgänge, außer der Translation, sind bekanntlich dadurch gekennzeichnet, daß sie quantenhaft verlaufen: die translatorische kinetische Energie eines Moleküls kann jeden beliebigen Wert annehmen, aber die zu den übrigen Freiheitsgraden gehörige Energie kann nur ganz bestimmte Werte annehmen. Der einfachste Fall ist das — allerdings fiktive — Gebilde, das unter dem Namen Planck'scher Oszillator bekannt ist. Es ist dies ein Körper, der hin und her oszilliert nach dem Gesetz: $x = x_0 \sin 2\pi \nu t$. Dieser kann nur folgende Energiebeträge besitzen: $E = (n + \frac{1}{2})h\nu$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) (ν ist die Frequenz und h die Planck'sche Konstante, die $6,54 \cdot 10^{-27}$ erg. sek. beträgt.)

Für Rotationen und nichtharmonische Schwingungen ist die Energiequantelung analog, wenn auch nicht mit so einfachen Formeln darzustellen. Experimentell können die verschiedenen Energieniveaus eines Moleküls zuweilen aus spektroskopischen Messungen gefunden werden. Dann, wenn ein Molekül Strahlung absorbiert oder aussendet, ist die Frequenz dieser Strahlung mit den Energiegehalten des Moleküls vor und nach dem Prozeß folgendermaßen verbunden: $h\nu = E_1 - E_2$ (Bohrs Frequenzgesetz). Wenn man z. B. 10 verschiedene Zustände eines Moleküls berücksichtigt, würden von ihnen $\frac{n(n-1)}{2} = 45$ Spektrallinien bestimmt sein

(die Zustände können sovielmals zu je zwei kombiniert werden). Doch sind alle diese 45 Übergänge nicht gleich wahrscheinlich: viele davon fallen weg, sie sind „verboten“.

Durch die Reaktion wird die Zahl der aktivierten Moleküle vermindert, sei es, daß die Aktivierung in einer großen Geschwindigkeit, sei es in Rotationen oder Schwingungen besteht. Es ist klar, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nie größer sein kann, als die Geschwindigkeit der Nachlieferung aktivierter Moleküle. Beschränken wir uns auf Aktivierung durch große Geschwindigkeit, so können natürlich nicht mehr Moleküle umgesetzt werden, als durch Stöße zwischen lang-

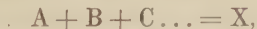
sameren auf die kritische Geschwindigkeit angeregt werden. Können mehrere Freiheitsgrade des Moleküls Energie aufnehmen, so wird dadurch die gesamte Aktivierungsgeschwindigkeit größer. (Vgl. den Faktor $\frac{1}{\Gamma \binom{n}{2}} \left(\frac{\epsilon_0}{kT} \right)^{\frac{n}{2}-1}$ in (9).)

Bei bi- und noch mehr bei trimolekularen Reaktionen ist das Verschwinden dieser angeregten Moleküle durch Reaktion sehr viel kleiner anzunehmen als die normale Desaktivierung durch neue Stöße mit anderen, energieärmeren Molekülen, wodurch kein Umsatz erfolgt. Die angeregten Moleküle befinden sich in diesem Falle sehr nahe in statistischem Gleichgewicht mit den energieärmeren.

Bei monomolekularen Reaktionen ist aber dies nicht sicher der Fall. Hier steht es ja gar nicht fest, daß die erregten Moleküle viel schneller desaktiviert als umgesetzt werden. Dann könnte die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch geändert werden, daß man die Aktivierungsgeschwindigkeit in irgend einer Weise beeinflusste. Wir werden sogleich diese Möglichkeit besprechen.

Monomolekulare Reaktionen.

Monomolekulare Reaktionen $A \rightarrow X$, sind solche, die der Gleichung gehorchen: $dx/dt = k \cdot a$. Der in der Zeiteinheit umgesetzte Bruchteil ist also von der Konzentration unabhängig, bei Gasen somit vom Druck unabhängig. Es ist allerdings zu beachten, daß auch ein höhermolekularer Vorgang



welcher der Gleichung $dx/dt = k \cdot abc \dots$ gehorcht, kinetisch zu einem monomolekularen entarten kann, nämlich wenn nur eine der Größen a, b, c, \dots sich während der Reaktion prozentual erheblich ändert, d. h. die übrigen in großem Überschuß vorhanden sind.

Die erste monomolekulare Reaktion, die einwandfrei nachgewiesen wurde, war der Zerfall radioaktiver Atome. Man findet noch heute die Ansicht vertreten, daß es keine anderen monomolekularen Reaktionen gäbe. In der Tat sind die meisten Reaktionen, die monomolekular verlaufen, entweder in Lösung gemessen und so zwanglos als entartete polymolekulare Reaktionen zu erklären oder — soweit sie Gasreaktionen waren — ließ sich zeigen, daß sie nur an den Wandoberflächen, also heterogen, verlaufen. Doch ist obige Ansicht übereilt, man kennt heute eine, allerdings ziemlich kleine, Zahl von monomolekularen Gasreaktionen.

Wie die früher besprochenen bimolekularen Reaktionen besitzen sie einen erheblichen Temperaturkoeffizienten. Deshalb muß man auch hier annehmen, daß es besonders energiereiche Moleküle sind, die zerfallen. Es ist anzunehmen, daß auch diese Aktivierungen durch Stöße entstanden sind; freilich könnte man dann sagen, diese Reaktionen seien nicht echt monomolekular, weil sie die Mitwirkung anderer Moleküle erfordern. Ist man so streng, — und dann nennt man diese Reaktionen pseudomonomolekular — so bleiben in der Tat nur die radioaktiven Umsetzungen übrig.

Diese letzteren besitzen keinen Temperaturkoeffizienten, also keine Aktivierungsenergie. Hier kommen die Atomkerne von selbst — ohne äußere Einwirkungen — mit der Zeit in labile Zustände, und zerfallen dann. Man könnte sich vorstellen, daß der Kern zerfällt, wenn eine hinreichende Zahl von Elektronen und Protonen in dem Kerne gleichzeitig in besonders kritische Lagen geraten. In der Tat gelang es Lindemann, von dieser Vorstellung ausgehend, die Geiger-Nuttallsche Beziehung zwischen Halbwert eines Radioelements und Reichweite seiner α -Strahlen theoretisch zu erhalten. (Wir wollen nicht auf die neueren wellenmechanischen Überlegungen eingehen, aus welchen sich dieselbe Beziehung ebenfalls ableiten läßt.)

Wie schon auseinandergesetzt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit in großem Maße davon abhängig, wie schnell die Aktivierung der Moleküle stattfinden kann. Schneller als die

Aktivierung kann, wie erwähnt, die Reaktion nicht stattfinden, nur langsamer, weil nicht alle erregten Moleküle reagieren, sondern viele, vielleicht die meisten, wieder desaktiviert werden, durch Stoß mit anderen oder — diese Möglichkeit liegt auch vor — durch Aussendung von Strahlung.

In welcher Weise können dann die Moleküle aktiviert werden? Das kann geschehen durch Stöße, durch Absorption von Strahlung oder auf beiden Wegen.

Wir betrachten zunächst die erstgenannte Möglichkeit. Dann muß die Aktivierungsgeschwindigkeit wegen des Faktors n^2 in dem Stoßzahlansatz (10) dem Quadrat des Gasdruckes proportional ansteigen. Wie kommt es dann, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dem Gasdruck selbst proportional sein kann, d. h. der relative Umsatz vom Druck unabhängig? Vor allem würde bei kleinen Drucken die Aktivierungsgeschwindigkeit kleiner als die Reaktionsgeschwindigkeit werden. Um dieser Schwierigkeit zu entgehen, nahm Perrin an, daß die Moleküle durch die überall befindliche schwarze Wärmestrahlung aktiviert werden. Wir kennen ja längst viele lichtempfindliche Reaktionen, so daß diese Annahme nicht befremdend war.

Von den Erfahrungen der bereits bekannten Photoreaktionen ausgehend (sie werden weiter unten näher besprochen), wird man annehmen, daß ein Lichtquantum $h\nu$ zur Aktivierung eines Moleküls verwendet wird. Dann wird die Aktivierungsenergie pro Grammol.:

ν	λ	$N h\nu$
$3 \cdot 10^{13}$	10μ	2840 cal.
$3 \cdot 10^{14}$	1μ	28400 cal.
$6 \cdot 10^{14}$	5000 ÅE	56800 cal.
$3 \cdot 10^{15}$	1000 ÅE	284000 cal.

Eine nähere Rechnung zeigt in der Tat, daß diese Aktivierung sehr nahe die Formel $e^{E/RT}$ befriedigt. Allerdings darf man den absorbierbaren Spektralbereich nicht allzu

klein annehmen, damit die Aktivierung hinreichend schnell gehe, um die tatsächlichen Reaktionsgeschwindigkeiten zu erklären.

Für die Aktivierung kämen, wie aus der Tabelle ersichtlich, bei den meisten Reaktionen Wellenlängen von der Größenordnung 1μ in Frage. Es müßten dann diese Reaktionen sehr empfindlich sein gegen Einstrahlung von Licht von dieser Wellenlänge. Ist eine Reaktion dies nicht, so kann offenbar nicht angenommen werden, daß die Aktivierung im Wesentlichen durch Strahlung zustande kommt.

Die Versuche zeigen, daß die Aktivierung durch Strahlung bei weitem nicht so oft eintritt, wie Aktivierung durch Stoß. Selten ist eine Reaktion gegen Einstrahlung von langwelligem, ultrarotem Licht empfindlich.

Die Energiedichte dieser Wellenlängen der schwarzen Strahlung ist übrigens sehr klein im Vergleich zu dem Energiegehalt der Moleküle, sofern nicht das Gas sehr verdünnt oder die Temperatur sehr hoch ist.

Obgleich die Theorie Perrin's sich nicht allgemein bewährt, haben wir sie doch erwähnt, weil an ihrer Möglichkeit wohl noch festgehalten werden muß, wenigstens bei hohen Temperaturen. Wir werden nunmehr zu der Aktivierung durch Stoß zurückkehren.

Lindemann nahm an, daß das aktivierte Molekül nicht sogleich zerfällt, sondern erst nach einer kleinen Zeit. Das erregte Molekül hat dann Gelegenheit, statt zu zerfallen, durch neue Stöße deaktiviert zu werden oder durch Strahlung seine überschüssige Energie zu verlieren. Der Zerfall tritt nur ein, wenn der Atomverband in eine labile Lage gerät, ähnlich wie oben bei den radioaktiven Stoffen skizziert wurde. Anschaulich kann man sich vorstellen, daß bei den Schwingungen der Atome eine Amplitude so groß geworden ist, daß die „Haltfestigkeit“ des Atomverbandes überschritten wird, wodurch die Umlagerung erfolgt. Dieses Zerfallen eines einzelnen

Moleküls wird, wie das Emittieren von Licht und die Entregung bei Stoß durch ein monomolekulares Wahrscheinlichkeitsgesetz geregelt; die Halbwertszeit ist sehr kurz anzunehmen.

Wir haben also das Schema:

Normales Molekül \rightleftharpoons Erregtes Molekül \rightarrow Reaktionsprodukt.

Von den vielen, ungleich stark erregten Zuständen jedes Moleküls sind ja nur die hinreichend energiereichen reaktionsfähig. Aber jeder der verschiedenen reaktionsfähigen Zustände wird natürlich seine eigene Wahrscheinlichkeit für Umsatz, Desaktivierung usw. besitzen. Hier können wir dies nicht berücksichtigen, sondern müssen alle aktivierten Moleküle zusammenfassen, wie dies in obigem Schema geschehen ist.

Solange nur ein kleiner Teil von erregten Molekülen umgesetzt wird, d. h. die meisten wieder desaktiviert werden, wird das angegebene Gleichgewicht kaum gestört. Dann reagiert pro Sekunde ein konstanter Bruchteil der Moleküle; die Reaktion verläuft also monomolekular.

Aber wenn der Gasdruck klein ist und die Stöße sehr selten sind, wird dann wohl das Gleichgewicht gestört? Es können nicht hinreichend viele aktivierte Moleküle nachgeliefert werden, um die zerfallenen zu ersetzen. Dann muß die Reaktionskonstante sinken.

Jetzt wissen wir, daß dieses Abfallen tatsächlich vorkommt. Dies war für Perrin noch nicht bekannt, und da er es nicht für möglich hielt, stellte er seine Theorie von der Strahlungsaktivierung auf.

Als Beispiel für eine monomolekulare Reaktion wählen wir die von Hinshelwood und Askey untersuchte Zersetzung des Dimethyläthers:



Folgende Tabelle zeigt, daß bei hinreichend großen Drucken die Zeit für 25% Umsatz unabhängig vom Druck ist; die Reaktion ist also monomolekular:

Zersetzung des Dimethyläthers bei 504° C.

Anfangsdruck mm Hg	Zeitdauer für 25% Umsatz.
894	8m 17s
807	9 19
636	8 58
586	8 4
509	7 45
422	8 28
394	9 50
321	10 25
312	11 5
261	11 10
241	11 7
171	13 44
150	15 0
91	19 0
58	25 0
28	33 0

Unterhalb 400 mm Hg steigt diese Zeit, d. h. die Reaktionskonstante sinkt, und zwar beträchtlich. Hier muß also die Aktivierungsgeschwindigkeit unzureichend sein, um die frühere Reaktionsgeschwindigkeit aufrecht zu erhalten. - Dieselbe Erscheinung ist auch bei anderen monomolekularen Reaktionen aufgefunden worden.

Wir wollen jetzt die Aktivierungsgeschwindigkeit näher besprechen. - Bei den monomolekularen Reaktionen zeigt sich oft, daß, wenn man Ansatz (8) verwendet, d. h. die Zahl der Freiheitsgrade im Molekül = 2 setzt, so reicht die Stoßzahl nicht hin, um die Aktivierung hinreichend schnell stattfinden zu lassen, was an unserem Beispiele dargetan wird:

Die Zahl der aktiven Moleküle pro cm^3 setzen wir also gleich $n \cdot e^{-E/RT}$. Wir nehmen zunächst an, daß sie nicht zerfallen. Wenn ein solches Molekül mit einem energieärmeren zusammenstößt, wird es so gut wie immer inaktiviert werden. Es verschwinden somit nach (11) sehr nahe

$$(15) \quad 4 \sqrt{2} \pi n^2 r^2 \bar{c} \cdot e^{-E/RT}$$

aktive Moleküle pro Sekunde, und weil wir statistisches Gleichgewicht haben, bilden sich ebensoviele Moleküle pro Sek.

Weil nun tatsächlich ein *Teil* der aktiven Moleküle zerfällt, kann jedenfalls die Zahl der umgesetzten Moleküle nicht den oben angegebenen Wert übersteigen.

Wir wollen dies für den Dimethylläther prüfen. Für 504° C. und 422 mm Druck ist die Zerfallskonstante, aus der Tabelle berechnet, $k = 0.0006 \text{ Sek}^{-1}$, während Hinshelwood die Aktivierungswärme zu 58500 cal. angibt. Weiter ist

$$T = 777^\circ, \quad n = 5.3 \cdot 10^{18}, \quad \bar{c} = 6.10^4 \frac{\text{cm}}{\text{sek.}} \quad \text{und} \quad r = 3.2 \text{ \AA}.$$

Dann würde nach (15) $1.4 \cdot 10^{12}$ Moleküle pro Sek. und cm^3 aktiviert werden, während sich tatsächlich

$$nk = 5.3 \cdot 10^{18} \cdot 0.0006 = 3.10^{15} \text{ umsetzen.}$$

Diese Schwierigkeit entsteht in der Tat aus dem Ansatz (8). Statt dessen müssen wir uns der Gleichung (9) bedienen.

Dann darf man aber nicht die Aktivierungswärme aus

$$(16) \quad k = \text{const.} \cdot e^{-E/RT} \text{ resp. } \frac{d \log k}{d(1/T)} = -E/R$$

berechnen, sondern muß setzen:

$$(17) \quad k = \text{const.} (E/RT)^{n/2-1} \cdot e^{-E/RT}$$

$$\text{oder} \quad \frac{d \log k}{d(1/T)} = (n/2-1)T - E/R.$$

Die einfache Formel gibt also E um $(n/2-1)RT$ zu klein an, und in dem Beispiel ist $E = 58500 + (n/2-1)RT \text{ cal.}^1$.

¹⁾ Weil \bar{c} prop. $1/T$ ist, beeinflußt dieses E/RT den Temperaturkoeffizienten. Es ist daher nicht ganz richtig, $k = \text{const.} \cdot e^{-E/RT}$ oder ausführlicher (17) zu schreiben, sondern es müßte sein

$k = \text{const.} \sqrt{T} \cdot e^{-E/RT}$. Dann folgt

$$(18) \quad \frac{d \log k}{d(1/T)} = -1/2 T - E/R = -\frac{E + \frac{1}{2} RT}{R} = -\frac{E + T}{R}.$$

(16) gibt also E um $T \text{ cal.}$ zu groß. Diese Abweichung ist wohl

Für die Schätzung der Zahl der Freiheitsgrade entnehmen wir der Literatur, daß das Verhältnis der spez. Wärmen des Äthers bei konstantem Druck und konstantem Volumen $c_p, c_v = 1.11$ beträgt. Hiernach berechnet sich die Molekularwärme bei konstantem Volumen zu etwa $C_v = 18$ (denn es ist $C_p = C_v + R$), und dies ist auch die Zahl der Freiheitsgrade des Moleküls.

Nun wäre ja denkbar, daß einige Freiheitsgrade Energie besitzen können, ohne daß diese in die für die Reaktionsfähigkeit bestimmende Aktivierungsenergie eingehen muß. Setzt man daher $n = 18$, so muß sich eine obere Grenze für das Reaktionsvermögen ergeben. In der Tat reichen 12 Freiheitsgrade aus, um die Aktivierungsgeschwindigkeit hinreichend groß zu machen.

Dann wird aus (17) $E = 58500 + 7770 = 66300$ cal. Jetzt wird die Aktivierungsgeschwindigkeit

$$4 \cdot 2 \cdot \pi \cdot n^2 \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{1}{5!} (E - RT)^5} \cdot e^{-E/RT} = 1.2 \cdot 10^{16} \text{ Mol. Sek.}$$

während sich tatsächlich, wie gesagt, $3 \cdot 10^{15}$ umsetzen.

Die übrigen erregten Moleküle werden wieder desaktiviert, ohne Zersetzung zu erleiden.

Bei etwa 120 mm Druck ist die Reaktionsgeschwindigkeit ca. die Hälfte von der bei größeren Drucken gefundenen, und man wird also annehmen, daß hier die Konzentration der aktiven Moleküle die Hälfte der „normalen“ Bruchteile

großer als die Versuchsfehler, aber die bisher erreichte Genauigkeit ist ungenügend, um die Veränderlichkeit der Größe E aus (16) nachzuweisen. Auch ist dieser Nachweis wohl prinzipiell unmöglich, wenn mehrere Arten aktivierter Moleküle vorkommen, deren relative Häufigkeit sich mit der Temperatur ändert. — Diese Komplikation wurde auch deshalb bisher nicht berücksichtigt, weil ja auch (8) nur eine Näherung ist und man in (9) n doch nicht exakt kennt. Die Nichtberücksichtigung von (18) wird durch die Senkung von n um eine Einheit kompensiert. — Mit anderen Worten, es lohnt sich kaum, diese Korrektur (18) einzuführen.

beträgt. Dies bedeutet, daß ebensoviele erregte Moleküle durch Reaktion verschwinden, wie durch Desaktivierung, und nicht nur ein kleinerer Teil, wie bei höheren Drucken. Pro Sekunde setzen sich hier in jedem cm^3 nach Messung

$$\frac{120}{422} \cdot \frac{1}{2} \cdot 3 \cdot 10^{15} = 4 \cdot 10^{14}$$

Moleküle um, während nach Berechnung

$$\left(\frac{120}{422}\right)^2 \cdot 1.2 \cdot 10^{16} = 10 \cdot 10^{14}$$

aktiviert werden, d. h. etwa doppelt so viel.

Die mittlere Lebensdauer der aktivierten Moleküle, ehe sie zerfallen, ist hier gleich die mittlere Zeit zwischen zwei

Stößen oder aus (11) gleich $\frac{1}{4 \cdot 2 \pi n r^2 \bar{v}}$ Sek. Hieraus berechnet sich für den Äther bei 120 mm Druck und 777° abs.

$6 \cdot 10^{-10}$ Sekunden.

Bei einigen anderen Reaktionen ist diese Lebensdauer größer, dann erscheint die Reaktion bei noch kleineren Drucken monomolekular. Wenn sie erheblich kleiner ist, erscheint eine solche Reaktion bimolekular: dann wird die Reaktionsgeschwindigkeit nahe gleich der Aktivierungsgeschwindigkeit.

Die Übertragung von Aktivierungsenergie.

Denken wir uns nun, daß wir zu dem unter kleinem Druck befindlichen Dimethyläther ein anderes Gas setzen, das nicht chemisch mit ihm reagiert. Es wäre dann zu erwarten, daß dessen Stöße doch die Äthermoleküle aktivieren können und dadurch die nur bei höheren Ätherdrucken vorkommende Reaktionsgeschwindigkeit wieder herstellen. In der Tat ist dies von Hinshelwood und Askey (Proc. R. Soc. 115) beobachtet worden:

Zersetzung von Dimethyläther bei 504° C.

Anfangsdruck vom Äther	Anfangsdruck von Wasserstoff	Zeitdauer für 25% Umsatz
27 mm	400 mm	8m 58s
50	403	7 56
140	638	8 21
146	672	8 21
150	401	8 15
150	600	7 55
244	397	8 43
150	0	15 0
154	200	11 5
154	300	8 43
148	400	7 41
150	600	7 55

Der Wasserstoff wirkt nicht reduzierend oder sonst irgendwie durch chemische Reaktion ein. Auch kann er nicht die Reaktionsgeschwindigkeit über den normalen „Hochdruckswert“ treiben. Er kann deshalb nicht etwa durch intermediäre Verbindungen mit dem Äther wirksam sein. Nur die Annahme bleibt übrig, daß dessen Stöße die Äthermoleküle ebensowohl aktivieren können, wie die Stöße zwischen diesen selbst.

In scheinbarem Widerspruch hierzu haben gewisse andere Gase diese aktivierende Einwirkung nicht.

Zersetzung von Dimethyläther bei 504° C.

Anfangsdruck vom Äther	Druck vom zuge- setztem Gas	Zeitdauer für 25% Umsatz
116 mm	0 mm	17m 20s
116	200 He	16 52
108	0	17 50
108	398 CO	19 31

Anfangsdruck vom Äther	Druck vom zuge- setztem Gas	Zeitdauer für 25° ₀ Umsatz
235	0	11 40
235	400 N ²	12 45

Der Wasserstoff ist also besonders wirksam. Weil bei der Reaktion eben H_2 sich bildet, kann bei den kleinen Drucken eine monomolekulare Reaktionskonstante sich wirklich ausbilden, wie von den Autoren gezeigt wurde. Wäre auch das H_2 nicht wirksam, würde dies natürlich unmöglich sein.

CO_2 und CH_4 sind ebenfalls unwirksam.

Der Wasserstoff ist viel beweglicher als die übrigen Gase und ist dem He auch bezgl. der Zahl der Freiheitsgrade überlegen. Doch kann dies nicht den großen Unterschied erklären. Vielmehr muß man die Aktivierung als eine spezifische Eigenschaft des Wasserstoffs betrachten.

Dieses überraschende Ergebnis ist jedoch mit unserer übrigen Kenntnis von Energieübertragung gut vereinbar.

Wir wissen z. B., wie ein Elektron nicht seine Energie an ein Hg-Atom abgeben kann, soweit es nicht durch ein Feld von mindestens 4.9 Volt hinreichende Geschwindigkeit erhalten hat; Licht wird von Atomen und Molekülen nur quantenhaft absorbiert und emittiert und zwar kann ein Molekül von irgendeinem seiner Zustände aus nicht unter Strahlung in alle anderen Zustände übergehen, sondern nur in gewisse, ausgewählte, während Übergänge in die übrigen Zuständen „verboten“ sind. Wenn man dies bedenkt, erscheint es nicht mehr so befremdend, daß die Energieübertragung von He und CO zum $(CH_3)_2O$ „verboten“ ist, während sie von H_2 aus sowie zwischen verschiedenen $(CH_3)_2O$ -Molekülen tatsächlich stattfinden kann. — Wie in der Spektroskopie muß man sich vorstellen, daß ein solches „Verbot“ die Bedeutung hat, daß ein verbotenes Ereignis nur viel weniger wahrscheinlich ist als ein zugelassenes.

Es ist charakteristisch, daß nur kompliziertere Moleküle, wie der besprochene Äther, monomolekular zerfallen, während einfache, wie HJ, O₃ u. a. bimolekular reagieren. Dies hat folgende Gründe: Erstens kann wegen der großen Zahl der Freiheitsgrade bei komplizierten Molekülen die für Reaktion notwendige Aktivierungsenergie leichter aufgespeichert werden, zweitens würden, wenn ein einfaches Molekül zerfiel, freie Atome entstehen, und die Bildung solcher ist so gut wie immer eine sehr endotherme Reaktion.

So gilt z. B. nach spektroskopischen Messungen

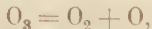


Mindestens diese Energiemenge müßte also zugeführt werden, um ein HJ-Molekül zu spalten, während für



wie früher auseinandergesetzt, 44000 cal. hinreichend sind.

Die Entstehung von O aus O₃ erscheint noch unmöglicher:



wenn man weiß, daß die Dissoziationsenergie



142000 cal. beträgt.

Die Energieabgabe der Reaktionsprodukte.

Nachdem ein Molekül reagiert hat, bzw. zwei Moleküle miteinander reagiert haben, besitzen die Reaktionsprodukte gewöhnlich einen sehr großen Energieinhalt, der abgegeben werden muß, ehe die gebildeten Moleküle in den normalen, unangeregten Zustand gelangen. Denn bei der Reaktion gehen die Moleküle sozusagen über einen „Energiewall“: von dem „Tal“ des ursprünglichen, unangeregten Zustandes müssen sie einen „Berg“ hinauf und Reaktion tritt nur ein, wenn sie mehr oder weniger über die „Paßhöhe“ der Aktivierungsenergie gekommen sind, wonach sie „herunterfallen“ müssen in das andere „Tal“ der entregten, normalen

Reaktionsprodukte. Die Wärmetönung der Reaktion ist die Differenz der Energie-Gehalte der ursprünglichen und gebildeten normalen Moleküle. Sie steht in keinerlei Zusammenhang mit der Größe der Aktivierungsenergie, nur muß die Aktivierungsenergie einer endothermen Reaktion größer sein als die bei der Reaktion absorbierte Wärmemenge; im Gebirge hängt ja eine Paßhöhe nicht von den Meereshöhen der umgebenden Täler ab.

Diese große Energiemenge der Reaktionsprodukte kann zuweilen ausgestrahlt werden, und dies nennt man Chemilumineszenz. Weit öfter beobachtet man, daß sie durch Stoß auf andere Moleküle übertragen wird. Ein Beispiel für die Notwendigkeit des „Abkühlens“ der „heißen“ Reaktionsprodukte bietet die Wiedervereinigung von Wasserstoffatomen:



Das atomare H bildet sich aus H_2 z. B. unter Einwirkung von elektrischen Entladungen. Es rekombiniert sehr langsam. Bei der Reaktion würden sich 100 000 cal. entwickeln, doch gibt es keinen zulässigen Quantensprung, wodurch das gebildete H_2 -Molekül diese Energie ausstrahlen könnte. Nur ein Dreierstoß mit einem fremden Molekül oder Stoß gegen die Gefäßwände (welche glühend werden) kann die überschüssige Energie wegnehmen und verhindern, daß die Atome sich wieder trennen. Dann kann dieses dritte Molekül leuchten, wenn es die Energie wieder ausstrahlt. Hierzu taugen aber nicht etwa H_2 -Moleküle; sie besitzen keine dazu geeigneten angeregten Zustände.

Man muß sich an die Tatsache gewöhnen, daß die Energie der Reaktionsprodukte nicht beliebig auf andere Moleküle übergeführt werden kann, wie man früher glaubte. Vielmehr sind gewisse Übergänge bevorzugt, andere sind mehr oder wenig unwahrscheinlich, sie sind „verboten“.

2. Teil.

Katalytische Reaktionen in Lösungen.

An den Gasreaktionen hat sich bis jetzt die neuere Entwicklung der Reaktionskinetik vollzogen. In den Studien von Trautz, G. N. Lewis, Bodenstein, Polanyi u. a. über die Aktivierung der Moleküle sind eingehende Vorstellungen ausgebildet worden, welche sich zu Berechnungen im absoluten Maße verwenden ließen. Auch der Zerfall komplizierterer organischer Moleküle im Gasraum ist in den Bereich der Untersuchung gezogen worden, und um zu zeigen, in welcher Richtung solche Studien gehen, wurde die von Hinshelwood und Askey untersuchte Zersetzung von Dimethyläther oben näher besprochen.

Versuche zu einer ähnlichen Behandlung von in Lösung verlaufenden Reaktionen haben bis jetzt nur orientierenden Charakter gehabt. Die Anzahl der verschiedenen, im Reaktionsraum vorkommenden Molekülarten ist bei Reaktionen in Lösungen oft ziemlich groß. Es muß also zunächst festgestellt werden, durch welche Molekülart die Reaktion vorzugsweise vermittelt wird. Man hat sich bis jetzt im allgemeinen darauf beschränkt, den zeitlichen Verlauf des Vorganges und die Abhängigkeit der Reaktionskonstanten von den Konzentrationen der Substrate und des Katalysators sowie von den Bedingungen des Milieus festzustellen.

Unter dem großen Versuchsmaterial, welches über katalytische Reaktionen in Lösungen vorliegt, sind es die wäßrigen Lösungen, welche am häufigsten zum Gegenstand systematischer Studien über Katalyse gemacht worden sind, und sie werden deswegen auch einen entsprechend großen Anteil unserer Darlegung ausmachen.

a. Säuren- und Basen-Katalyse.

Unter den in wäßrigen Lösungen verlaufenden Katalysen müssen die durch Säuren oder Basen beschleunigten hydrolytischen Vorgänge und ihre Gegenreaktionen in erster Linie besprochen werden. Außerordentlich viele und verschiedenartige Stoffe unterliegen der hydrolytischen Spaltung — wir erwähnen hier nur die Ester, die Kohlenhydrate und die Eiweißkörper nebst ihren Abbauprodukten, den Peptonen und Peptiden, ferner die Amide, die Säureanhydride und Säurehaloide und die Alkylhalogenverbindungen.

Demgemäß hat die Kinetik der hydrolytischen Reaktionen eine vielseitige experimentelle und theoretische Durcharbeitung erfahren, und besonders die Säuren- und Basenkatalyse ist in letzter Zeit zum Gegenstand eingehender Messungen gemacht worden.

Inversion des Rohrzuckers: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$.

Wir behandeln diese klassische Reaktion als Beispiel einer vollständig verlaufenden Hydrolyse. Viele Hydrolysen, besonders die durch Säuren katalysierten, folgen dem Zeitgesetz für monomolekulare Reaktionen. Wie die Reaktionsgleichungen zeigen (vgl. die der Rohrzuckerinversion), ist an diesen Vorgängen auch das Lösungsmittel beteiligt, sie sind also in Wirklichkeit bimolekular. Soweit es sich um verdünnte Lösungen handelt, in denen das Massenwirkungsgesetz noch Gültigkeit hat, ist bei diesen Hydrolysen die Konzentration des Lösungsmittels praktisch konstant, und es wird demgemäß durch die Reaktion (praktisch) nur eine Molekularart verbraucht.

Das Zeitgesetz für diese ganze Gruppe von (pseudomonomolekularen) Vorgängen:

$$(1\ b) \quad \frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

(wo a = die Anfangskonzentration des Substrates und x = die zur Zeit t umgesetzte Substratmenge) besagt, daß die in der Zeiteinheit dt sich umsetzende Substratmenge dx der zu dieser Zeit vorhandenen Substratmenge $(a - x)$ proportional ist. Durch Integration von (1 b) erhalten wir

$$-\ln(a - x) = kt + \text{konst.}$$

Da für $t = 0$ die Konzentration x der entstehenden Molekülart = 0 ist, so wird

$$-\ln a = 0 + \text{konst.}$$

und die Formel von Wilhelmy ergibt

$$(2 \text{ b}) \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}.$$

Im allgemeinen gibt man bei reaktionkinetischen Untersuchungen die Zeit nicht, wie bei physikalischen und chemischen Messungen sonst üblich, in Sekunden, sondern in Minuten und die Konzentration in g-Molekülen (Molen) per Liter an.

Das älteste und am öftesten untersuchte Beispiel einer monomolekularen Reaktion ist wohl die Inversion des Rohrzuckers, welche im Polarimeter einfach und genau verfolgt werden kann, da der Rohrzucker die Ebene des polarisierten Lichtes (und zwar proportional der Konzentration) nach rechts dreht, während dem Gemisch der Reaktionsprodukte, Glukose + Fruktose eine Linksdrehung zukommt.

Wenn φ_0 den positiven Drehungswinkel zur Zeit 0 bedeutet, welcher der Ausgangskonzentration des Rohrzuckers entspricht, φ_∞ den negativen Drehungswinkel nach vollendeter Inversion, und φ_t den zur Zeit t beobachteten, so läßt sich die obige Gleichung in die folgende verwandeln:

$$(3 \text{ b}) \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{\varphi_0 + \varphi_\infty}{\varphi_0 - \varphi_t}.$$

Die Enddrehung kann aus der Anfangsdrehung nach der Gleichung berechnet werden:

$$(4b) \quad \varphi_x = (0,417 - 0,005\theta)\varphi_0,$$

wo θ die Temperatur in Celsiusgraden bezeichnet.

Statt der früher allgemein angewandten Berechnungsweise für k kann eine genauere verwendet werden, durch welche die Fehler der Bestimmung der Ausgangskonzentration weniger ins Gewicht fallen (G. Schmid, Phys. Ch. 119; Ölander).

Die Theorie fordert, wie aus der Formel 1 b hervorgeht, daß die Reaktionskonstante k der monomolekularen (oder pseudo-monomolekularen) Vorgänge von der Anfangskonzentration des Substrates unabhängig sei¹⁾. Dies trifft, wie folgende Zahlen zeigen, für hinreichend verdünnte Lösungen sehr annähernd zu.

Konz. d. Rohrzuckers	$k \cdot 10^{-7}$
0,22%	11,2
1,37%	11,0
2,28%	11,6

Wenn die Konzentration des Rohrzuckers mehr als 3% beträgt, steigen die Reaktionskonstanten mit zunehmender Rohrzuckerkonzentration stark an.

Man kann diese Tatsache einfach darauf zurückführen, daß in solchen Lösungen die Konzentration des Wassers nicht mehr zu vernachlässigen ist. Ferner ist nach den Voraussetzungen der Theorie die Reaktionsgeschwindigkeit k nur so lange proportional der Substratkonzentration als diese Konzentration a dem osmotischen Druck P proportional ist. In hochkonzentrierten Rohrzuckerlösungen ist aber auch $P : k$ nicht konstant.

Schon aus älteren Messungen von Palmaer ging hervor, daß die Reaktionskonstante k im Bereich von etwa 0,01—0,001 n · HCl der Konzentration der Wasserstoffionen, h , proportional ist (siehe 4. Spalte).

¹⁾ Schon hier mag darauf hingewiesen werden, daß im Gegensatz hierzu bei bimolekularen Reaktionen, wenn die beiden Reaktionskomponenten in der äquimolekularen Anfangskonzentration a vorhanden sind $dx/dt = k(a-x)^2$ ist und die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr unabhängig von a ist, sondern proportional mit a zunimmt.

$n \cdot \text{HCl}$	$h \cdot 10^4$	$k \cdot 10^4$	$k : h$
0,00995	98,4	18,33	0,1863
0,00704	69,9	13,03	0,1863
0,00500	49,8	9,248	0,1857
0,002057	20,57	3,793	0,1844
0,00089	8,9	1,830	0,1851

In etwas größerem Umfang wird diese Beziehung in einer Untersuchung der Verfl. (Anorg. Ch. 156) bestätigt, welcher die folgenden Zahlen, gültig für 40°, entnommen sind.

pH	$10^7 \cdot k$	$10^2 k : h$
1,95	2442	2,18
2,49	709	2,19
2,93	246	2,09
3,44	77,5	2,14

Bis etwa $pH = 6$ scheint diese Proportionalität zwischen k und h zu bestehen. Möglicherweise macht sich im neutralen und alkalischen Gebiet noch eine (sehr geringfügige) Reaktionsgeschwindigkeit, k_0 , geltend. Dann wird der Ausdruck für die Aziditätsfunktion der Reaktionsgeschwindigkeit

$$k = k_0 + B \cdot h.$$

Von höheren HCl-Konzentrationen, etwa 0,01 n. an, steigt k schneller als h , und zwar weil dann der Katalysator bereits eine sog. Neutralsalzwirkung ausübt (vgl. S. 81).

Spaltung des Diazoessigesters.

Unter den für Wasserstoffionen empfindlichsten Substraten ist der Diazoessigester, welcher von Bredig in die chemische Kinetik eingeführt und zur Messung von Wasserstoffionenkonzentrationen verwendet worden ist. Die Reaktion verläuft nach der folgenden Gleichung:



Der Vorgang weicht von den gewöhnlichen Hydrolysen also etwas ab, insofern die Bestandteile des Wassers sich hier nur an das eine der beiden Reaktionsprodukte anlagern. Die Geschwindigkeit der leicht meßbaren Abspaltung von N_2 ist

streng porportional der Konzentration der H^+ -Ionen, wie die letzte Spalte des folgenden Auszuges der Bredigschen Tabelle zeigt (h stets = $[H^+]$).

Säure	Mol. pro l	$h \cdot 10^4$	$k_{25} \cdot 10^4$	$k : h$
Salpetersäure	0,00182	18,2	703	38,7
Pikrinsäure	0,000909	9,09	356	39,2
m-Nitrobenzoesäure	0,00990	16,8	632	37,7
Bernsteinsäure	0,00909	7,24	285	38,5
Essigsäure	0,0182	5,63	218	38,7
				<hr/> 38,5 Mittel

Über die Salzbildung zwischen Diazoessigester und Mineralsäuren, welche schon Bredig in Erwägung gezogen hat, (Z. Elektroch. 11), ist noch nichts Quantitatives bekannt; indessen kann angenommen werden, daß Diazoessigester in saurer Lösung unter Umlagerung reaktionsvermittelnde Kationen (Diazoniumionen) von sehr geringer Lebensdauer, sehr hohem $\eta\zeta$, liefert.

Die Spaltung des Diazoessigesters ist auch in alkoholischer Lösung untersucht worden (Millar, Braune, Snethlage, Phys. Ch. 60 u. 85). Die Reaktion in diesem Lösungsmittel führt nicht zu Glykolsäureester, sondern zu Äthylglykolsäureester, $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Das auffallende Resultat dieser Versuche war, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mit steigendem Wasserzusatz steigt, sondern im Gegenteil bis zu einem Minimum abnimmt, und zwar zwischen 0 und 5%, Wasserzusatz auffallend stark, wie folgende Tabelle zeigt.

H_2O Mol. l.	0,00	0,04	0,16	0,64	1,28	2,56	5,12
Vol. % Wasser	0,00	0,072	0,29	1,15	2,30	4,61	9,22
$k \cdot 10^3$	56	45	33	17	11	6,3	4,3

Mutarotation der Glukose.

Als drittes Beispiel für eine monomolekulare (pseudomolekulare) Reaktion führen wir die ebenfalls vielseitig studierte Mutarotation der Glukose an. Dabei geht die höherdrehende α -Glukose in die niedriger drehende β -Glukose über, und zwar

auf Grund einer sterischen Umlagerung in der Aldehydgruppe. Es liegt also keine Hydrolyse vor, wohl aber kann man annehmen, daß die Reaktion unter Teilnahme des Wassers verläuft (Lowry; Böeseken).

Im Gegensatz zu der Inversion des Rohrzuckers erreicht dieser Vorgang ein meßbares Gleichgewicht. Wenn also zur Zeit t die aus α -Glukose gebildete Menge β -Glukose x beträgt, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch die Gleichung

$$(5b) \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2x,$$

wo die beiden Konstanten k_1 und k_2 die Geschwindigkeiten der Gegenreaktionen bezeichnen im Sinne des Schemas:

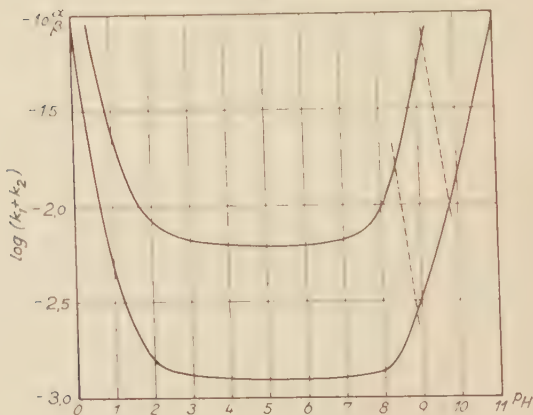
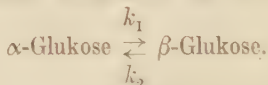


Fig. 1.

Die Fig. 1 stellt die Abhängigkeit der Mutation von der Azidität bzw. der Alkalinität der Lösung dar; man unter-

scheidet in denselben leicht einen sauren, einen alkalischen und einen annähernd neutralen Teil. Das ganze Gebiet können wir in eine empirische Formel zusammenfassen von der folgenden Form:

$$(6b) \quad k_1 + k_2 = k_0 - B \cdot h - A \cdot oh = k_0 + B \cdot h + A/h.$$

Von der Rohrzuckerinversion unterscheidet sich die Mutarotation wesentlich auch dadurch, daß sie nicht allein durch Säuren, sondern auch, und zwar noch stärker, durch Basen katalysiert wird.

Wir führen hier je einen Versuch aus dem sauren bzw. alkalischen Gebiet als Beispiel¹⁾ an (Euler, Ölander u. Rudberg, Anorg. Ch. 146).

α -Glukose in 0,01 n.-HCl.			pH = 1,98.	Temp. 5,52°		
t Min.	$\varphi - \varphi_\infty$	log	Min.	$\varphi - \varphi_\infty$	log	$A \log$
0	2,57°	410	120	1,650°	217	193
20	38	377	140	530	185	192
40	213	345	160	416	151	194
60	055	313	180	312	118	195
80	1,906	280	200	220	086	194
100	77	248	220	136	056	192
						Mittel 0,1933

$$k_1 + k_2 = 0,1933 : 120 = 0,001611 \pm 4.$$

α -Glukose in 0,003 n.-Na ₂ CO ₃ .			pH = 10,07.	Temp. 5,50°		
t	$\varphi - \varphi_\infty$		t	$\varphi - \varphi_\infty$		
5	2,302°	362	30	1,144°	059	303
10	012	304	35	0,985	994	310
15	1,740	240	40	852	931	309
20	510	179	45	730	864	315
25	307	116	50	628	798	316
						Mittel 0,3106

$$k_1 + k_2 = 0,3106 : 25 = 0,01242 \pm 9.$$

¹⁾ Da es sich vielleicht empfiehlt, die hier angegebenen oder andere Messungen der genannten Arbeit zur Übung nachzurechnen, so mag über die Berechnungsweise folgendes angeführt werden: die beobachteten Drehungswinkel werden graphisch ausgeglichen. Auf den ausgeglichenen Kurven werden die Differenzen der Drehungswinkel ($\varphi - \varphi_\infty$) abgelesen und die Logarithmen werden gegen die Zeit abgetragen. Zwischen diesen Punkten wird eine gerade Linie gezogen;

Benützen wir Zahlenwerte, welche für 20° ermittelt sind (Anorg. Ch. 152), so ergibt sich:

$$(7\ b) \quad k_1 + k_2 = 0,0062 + 0,186 \cdot h - 4,15 \cdot 10^{-11} h.$$

Das dritte Glied der Gleichung $4,15 \cdot 10^{-11} h$ kann, wenn $h \cdot oh = 0,86 \cdot 10^{-14}$ gesetzt wird, durch ein Glied $4825 \cdot oh$ ersetzt werden: man erkennt, wie viel größer der Koeffizient der Hydroxylionen als derjenige der Wasserstoffionen ist, entsprechend der viel größeren katalytischen Wirkung der Alkalien gegenüber derjenigen der Salzsäure.

Schon auf S. 13 wurde angedeutet, daß die katalytische Wirkung der Säuren und Basen nicht den Wasserstoff- und Hydroxylionen an sich zukommen kann, wie man früher wohl angenommen hatte, und man wird also die Art ihrer Wirkung in anderer Weise zu verstehen suchen. Im vorliegenden Fall gilt es zunächst, über die Bedeutung der Konstanten in obiger Formel (7 b) Rechenschaft zu geben.

Was zunächst die Mutarotation in alkalischer Lösung betrifft, so sei daran erinnert, daß Glukose eine Säure ist mit der Dissoziationskonstante (20°) $K = 6,5 \cdot 10^{-13}$. Wir können aus den für hydrolytische Gleichgewichte geltenden Gesetzen berechnen, welcher Anteil der Glukose in einer solchen Lösung in Form von Glukosat-Ionen vorhanden ist. Es läßt sich nun ohne Einführung von Hypothesen zeigen, daß dem Glukosat-Ion (Glukose-Anion) eine sehr viel höhere spezifische Reaktionsgeschwindigkeit zukommen muß als der Glukose selbst. Wir gelangen weiter zu dem experimentellen Nachweis, daß die Geschwindigkeit der Mutarotation (zwischen $ph = 8,5$ und $ph = 11,5$) proportional der Konzentration der Glukosat-Ionen verläuft. Diese Geschwindigkeit der Glukosat-Ionen kommt zum Ausdruck im

ihr Winkelkoeffizient ist $k_1 + k_2$. Die Berechnung geschah nach der Formel:

$$k = k_1 + k_2 = - \frac{\Delta \log (\varphi - \varphi_{\infty})}{\Delta t}$$

wo Δt während des ganzen Versuches konstant gewählt wird. Vergleiche G. Schmid (Phys. Ch. 119).

dritten Glied der obigen Gleichung (7 b), die wir folgendermaßen schreiben können:

$$(8\ b) \quad k_1 + k_2 = k_0 - rq \frac{K_b}{2K_w} \cdot h + rq_1 \cdot K_a' h.$$

Hier bedeuten

K_a und K_b die Dissoziationskonstanten der Glukose als Säure bzw. als Base,

rq_1 und rq_2 die spezifischen Reaktionsfähigkeiten der Glukose-Anionen bzw. Glukose-Kationen.

Da wir für eine Lösung von gegebener Konzentration von Glukose und Base die Konzentration der Glukosat-Ionen berechnen können, läßt sich auch ihre spezifische Reaktionsgeschwindigkeit, rq , ermitteln: für die Temperatur 20° beträgt $rq = 66$, was einer halben Umsetzungszeit von 0,27 Sekunden entspricht. Die sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit der freien Glukose, welche im ersten Glied der Gleichung (7 b) zum Ausdruck kommt, $k_0 = 0,0062$, ist also durch die Salzbildung mit der katalysierenden Base stark erhöht worden.

Es liegt nahe, die Wirkung der katalysierenden Säuren in analoger Weise auf eine Salzbildung zurückzuführen. Die Dissoziationskonstante (K_a) der Glukose als Base entzieht sich allerdings der experimentellen Messung. Nun haben Euler und Laurin 1920 den Schluß gezogen, daß Substrate, welche sowohl durch Säuren als durch Basen hydrolysiert werden, amphotere Elektrolyte sind, welche mit den beiden Arten von Katalysatoren Salze bilden können.

Zu einer Vorstellung über die Größe der Dissoziationskonstante K_b kommen wir in folgender Weise. Wir machen die vereinfachende vorläufige Annahme, daß die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit der Glukose-Anionen, rq , gleich ist der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit rq_2 der Glukose-Kationen, und wir kommen zu dem (wahrscheinlich nur annähernd zutreffenden) Schluß, daß das zwischen $pH = 2$ und $pH = 8$ gelegene Minimum der Geschwindigkeit der Muta-

rotation ein Minimum der Glukose-Ionen darstellt. Falls tatsächlich $rq_1 = rq_2$, findet man das Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit beim isoelektrischen Punkt zu

$$(9\text{ b}) \quad h = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} \cdot K_w},$$

entsprechend einer von Michaelis angestellten Berechnung des isoelektrischen Punktes. In allen Fällen, in welchen sich rq_1 nicht $= rq_2$ erweist, haben wir diese Werte als Korrektionsfaktoren für K_a und K_b zu berücksichtigen.

Es wurde schon bei der Einführung dieser Theorie betont, daß nur diejenige Salzbildung mit dem Katalysator für die Katalyse direkt in Betracht kommt, welche an der zu spaltenden Atomgruppe erfolgt. Eine ausgesprochene Aktivierung tritt also nur ein, wenn diejenige Atomgruppe, welche der Spaltung unterliegt, eine Ladung aufnimmt oder abgibt.

Wenn wir also die Säuren- und Basenkatalyse im wesentlichen auf die Salzbildung zwischen Substrat und Katalysator zurückführen, so ist gleich zu betonen, daß der Nachweis dieser Salzbildung bzw. die Bildung von Substationen in vielen Fällen noch nicht gelungen ist, und zwar, weil wir keine sicheren Methoden besitzen, kleinere saure oder basische Dissoziationskonstanten als $K \cdot 10^{-15}$ zu messen. Der eine Verf. (A. Ö., Phys. Ch. 144) hat betont, daß bei noch wesentlich kleineren Dissoziationskonstanten des Substrates die mittlere Lebensdauer eines solchen Substrat-Ions nicht die Dauer eines Stoßes zwischen irgendzwei Molekülen übersteigt. Wie man solche Reaktionen theoretisch behandeln will, ist gegenwärtig eine Frage der Zweckmäßigkeit. Andererseits kann aber folgendes behauptet werden: Wo immer eine Salzbildung an der reagierenden Atomgruppe des Substrates nachgewiesen und gemessen werden konnte, wo also die reagierende Gruppe des Substrates eine elektrische Ladung aufgenommen oder ab-

gegeben hat, besitzt dieses Substrat-Ion eine außerordentlich viel größere spezifische Reaktionsgeschwindigkeit als das ungeladene Substrat, dem zwar ein kleiner, aber immerhin endlicher rq -Wert zukommt. Dem ungeladenen Substrat gegenüber ist das Substrat-Ion in einem Zustand erheblich höherer Aktivierung. Nach einer gewissen Zeit kommen die Elektronen in eine labile Lage: die „reaktionsvermittelnden Ionen erster Ordnung“ erfahren eine Umlagerung zu den labileren „reaktionsvermittelnden Ionen zweiter oder höherer Ordnung“, also zu angeregten Zuständen der „reaktionsvermittelnden Ionen 1. Ordnung“, deren Lebensdauer etwa der Dauer eines Reaktionsstoßes entspricht.

Im oben besprochenen Fall der Mutarotation der Glukose steht diese Auffassung in guter Übereinstimmung mit der speziellen Anschauung, welche Lowry über den Mechanismus der Mutarotation entwickelt hat. Auch nach Brönsted, dem man viele Beiträge zur Kenntnis der Säuren- und Basenkatalyse verdankt (siehe z. B. Trans. Faraday 25; 1929), sind es die geladenen Substrat-Moleküle (Moleküle, die ein Proton aufgenommen oder abgegeben haben), welche die katalytischen Reaktionen veranlassen.

In vielen Fällen tritt durch die Salzbildung bei schwachen Elektrolyten eine Umlagerung ein, und dies dürfte auch oft bei Salzbildungen der Fall sein, welche hydrolytische Reaktionsbeschleunigungen im Gefolge haben. Jedenfalls werden wir im Sinne von Fajans Deformationen des Substrates durch seine Ionisierung anzunehmen haben.

Auch andere Stoffe als Säuren und Basen können natürlich mit dem Substrat so zu Verbindungen zusammentreten, daß eine Aufnahme oder Abgabe elektrischer Ladungen an der reagierenden Atomgruppe des Substrates erfolgt (siehe auch Neutralsalzwirkungen S. 81).

Gleichgewicht, Spaltung und Bildung der Carbonsäure-Ester.

Gleichgewicht. Die Bildung der Carbonsäure-Ester ist das klassische Beispiel einer durch Säuren katalysierten Reaktion, welche zu einer meßbaren Gleichgewichtslage gelangt. Geht man von einem System aus, welches zu Beginn der Reaktion Säure und Alkohol in der gleichen Konzentration enthält, so gilt wiederum die Reaktionsgleichung $dx/dt = k_1(a - x)^2 - k_2x^2$.

Gleichgewicht tritt ein, wenn die beiden entgegengesetzten Reaktionen einander aufheben, also wenn $k_1(a - x)^2 = k_2x^2$. Demgemäß ist die Gleichgewichtskonstante K des Systems gegeben durch den Quotienten der beiden Geschwindigkeitskonstanten (van't Hoff): es ist also $K = k_1/k_2$.

Da ein Katalysator die Affinität eines Vorganges und demgemäß sein Gleichgewicht nicht verschiebt, da also K ungeändert bleibt, so muß in einem Fall wie dem vorliegenden das Verhältnis die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 durch den positiven Katalysator in gleichem Verhältnis erhöht werden. Diese theoretisch wichtige Beziehung ist experimentell vollständig bestätigt worden. Verläuft die Esterbildung aus Carbonsäuren und Alkoholen in Abwesenheit einer stark dissoziierten katalysierenden Mineralsäure, so verschwinden durch die Reaktion H -Ionen, die Reaktion verbraucht also ihren Katalysator (negative Autokatalyse). Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Laktonbildung (siehe 3. Teil, Autokatalyse).

Ester-Spaltung. Bekanntlich gehören die Carbonsäure-ester zu denjenigen Stoffen, welche sowohl in saurer als in alkalischer Lösung in ihre Komponenten zerlegt werden. Wijs hat bereits 1893 die spaltende Wirkung des Wassers untersucht und daraus dessen Ionenprodukt berechnet (Phys. Ch. 12). Erst in neuerer Zeit (1920) hat man indessen das Gebiet der

sauren Hydrolyse und der alkalischen Verseifung in einer Formel und zwar von der Form 6 b bzw. 8 b zusammengefaßt. Nach den Messungen von K. G. Karlsson (Anorg. Ch. 145) gilt diese Formel für Äthylacetat mit nachstehenden Zahlenwerten:

$$k_{25} = 4 \cdot 10^{-9} - 4.27 \cdot 10^{-14} h + 2.37 \cdot 10^{-3} h.$$

Dieser Formel entsprechend zeigt auch die Esterspaltung ein Aziditätsminimum, mit anderen Worten, der Ester besitzt bei einer gewissen h -Konzentration ein Stabilitätsmaximum.

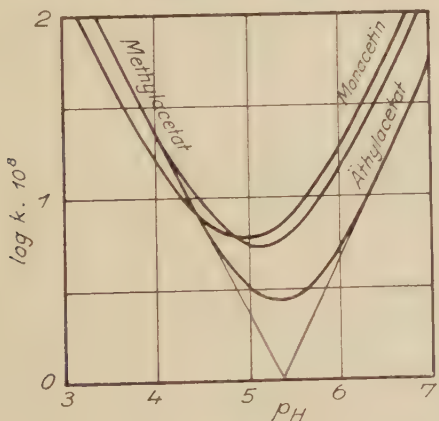


Fig. 2.

Das Stabilitätsmaximum des Äthylacetates (Fig. 2) liegt bei $pH = 5$ und ist nicht so ausgedehnt, wie bei der Mutarotation. Solche Stabilitätsmaxima charakterisieren das Verhalten hydrolysierbarer Substanzen zu Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen. Wir nehmen an, daß auch die Carbonsäureester (wie die mutarotierenden Zucker, vgl. S. 53) den amphoteren Substraten zuzurechnen sind, daß also eine

Salzbildung dieser Stoffe sowohl mit Säuren als mit Basen statthatt. Bei Estern wie Äthylacetat ist es noch nicht möglich gewesen, K_a und K_b einzeln zu bestimmen. Indessen können wir aus der Lage des Stabilitätsmaximums nach (9b) das Verhältnis K_a/K_b ermitteln, falls wir vorläufig $r_{q_1}/r_{q_2} = 1$ setzen.

Die saure Dissoziationskonstante K_a des Äthylacetats ist jedenfalls kleiner als 10^{-17} ; hieraus ergibt sich für K_b ein Wert $< 10^{-21}$. Die Konzentration der Ester-Ionen bzw. Ester-Kationen ist also, auch wenn viel Katalysator anwesend ist, sehr gering. Solange man keine Methode hat, solche kleine Dissoziationskonstanten zu messen, ist es natürlich nicht möglich, über die Lebensdauer der betreffenden Ionen eine quantitative Vorstellung zu gewinnen.

Die Esterspaltung ist in letzter Zeit sehr viel studiert worden, hauptsächlich um zu ermitteln, wie sich die Spaltungsgeschwindigkeit mit der Natur des Esters bzw. seiner Komponenten ändert. Es würde zu weit führen, gefundene Regelmäßigkeiten einzeln aufzuzählen, und es muß genügen, die Arbeiten von L. Smith und H. Olsson, Ingold, K. Kindler, besonders aber diejenigen von Skrabal (Monatsh. 38 - 50) zu erwähnen; letzterer hat auch besonders die Aldehydeste (Acetale) eingehend studiert und daran eigene theoretische Erwägungen geknüpft.

In diesem Zusammenhang mag auf die zuerst von Wegscheider studierte Tatsache aufmerksam gemacht werden, daß Sulfosäuren im Gegensatz zu Carbonsäuren nur durch Basen, nicht aber durch Säuren hydrolysiert werden.

Bei Vergleichen der spezifischen Reaktionsfähigkeit verschiedener Ester empfiehlt es sich, das Aziditäts-Stabilitätsmaximum mehr zu berücksichtigen als es bisher geschehen ist; wir führen (für 20°) einige Werte von I. Bolin an, welche das pH der kleinsten Spaltungsgeschwindigkeit zeigen:

Ameisensäure-Äthylester	pH	4,65
Monochloressigsäure-Äthylester		4,8
Aminoessigsäure-Äthylester		3,8.

Von den konstitutiven Eigenschaften, welche mit der Spaltungsgeschwindigkeit der Ester zusammenhängen, ist

wohl die Schwingungs-Amplitude zwischen Alkoholradikal und der Carbonylgruppe maßgebend (vgl. Euler, Arkiv 9. — Polanyi, Trans. Far. 1929), und somit scheinen Beziehungen der spezifischen Reaktionsfähigkeit von Estern zu ihrer Absorption im Ultraviolett und zu ihrem Raman-Effekt der Verfolgung wert.

Esterbildung. Wie S. 56 hervorgehoben wurde, muß die Esterbildung aus Säure und Alkohol (unter gleichen Umständen) in gleichem Maße durch eine starke Säure katalysiert werden wie die Esterspaltung.

Der Katalyse der Esterbildung hat besonders H. Goldschmidt zahlreiche Arbeiten gewidmet. Auch Goldschmidt ist dabei zur Auffassung gekommen (Phys. Ch. 60), daß eine Verbindung zwischen dem Substrat und dem Katalysator eintritt, welche zur Bildung reaktionsvermittelnder Substrationen führt. Er spezialisiert hinsichtlich der Esterbildung seine Auffassung dahin, daß er Alkohol als dasjenige Substrat ansieht, welches die katalysierende Mineralsäure zu einem Komplex bindet, der teilweise elektrolytisch dissoziiert ist. Sowohl das Komplex-Ion wie auch der nicht-dissoziierte Komplex reagieren mit den zu veresternden Säuren, das erstere mit einer Geschwindigkeitskonstante k_A , letzteres mit einer Geschwindigkeitskonstante k_B . Die Geschwindigkeitskonstante der Esterbildung setzt sich dann folgendermaßen zusammen: $k = c[k_A\gamma + k_B(1 - \gamma)]$, (c = Konzentration der Katalysatorsäure, γ = Dissoziationsgrad in Alkohol). Folgende Tabelle Goldschmidts (Phys. Ch. 94) diene als Beispiel:

c	k gef.	γ	$ck_A\gamma$	k_B	k ber.
0,1	2,308	0,393	0,095	18,3	2,373
0,05	1,179	0,454	0,684	18,0	1,217
0,02	0,520	0,542	0,330	20,7	0,508
0,01	0,267	0,613	0,183	21,7	0,258
0,001	0,0283	0,820	0,250	18,3	0,0285
			Mittel	19,4	

Der Berechnung ist der Wert $k^A = 30,4$ zugrunde gelegt.

Die Geschwindigkeitskonstante k_B für die Reaktion des nicht-dissoziierten Anteils des Katalysators ist im allgemeinen um so größer, je größer die Affinitätskonstante ist.

Als Stützen für die Existenz der reaktionsvermittelnden Moleküle $C_2H_5 \cdot OH \cdot h$ führt der gleiche Autor den Umstand an, daß das Verhältnis der Veresterungsgeschwindigkeit einer organischen Säure durch den Katalysator HCl unabhängig ist von der Natur der esterifizierten Säure. Auch aus neueren Untersuchungen über die Veresterung der Ameisensäure in Äthyl- und Methylalkohol (Phys. Ch. 143) zieht Goldschmidt den Schluß, daß in diesen Medien die Esterifizierungsgeschwindigkeit der h -Konzentration proportional ist.

Bei der Bildung organischer Carbonsäure-Ester in alkoholischer Lösung vermindert Wasser schon in kleinen Mengen die Reaktionsgeschwindigkeit.

Zur Deutung dieses Befundes nahm Goldschmidt an, daß sowohl in den wäßrigen wie in den alkoholischen Lösungen nicht nur h -Ionen, sondern auch h -Hydrate bzw. h -Alkoholate vorhanden sind, deren Gleichgewicht durch Wasserzusätze verschoben wird.

Hydrolyse des Acetamids.



Bei vielen Säuren- und Basenkatalysen ist die Reaktionsgeschwindigkeit (in verdünnten Lösungen) der Konzentration der h - bzw. oh -Ionen proportional. Diese Beziehung ist aber keineswegs allgemein: sie trifft z. B. bei der sauren Hydrolyse des Acetamids nicht zu.

Hier steigt die Reaktionsgeschwindigkeit k sehr viel langsamer als h (vgl. die Spalte 4 der Tab.). In diesem Fall ist es also schwer, die Katalyse auf Reaktionsstöße zwischen den Hydroxyl-Ionen und den neutralen Substratmolekülen zurückzuführen:

n	p_H	$10^4 \cdot k$	$10^4 \cdot k : h$	γ	$k : \gamma$
0,100	1,04	2,95	32,3	0,0386	0,00765
0,200	0,76	5,40	31,1	0,0710	0,0076
0,300	0,59	7,83	30,5	0,1017	0,0076
0,600	0,30	13,40	26,7	0,181	0,0074
1,00	0,05	21,35	24,0	0,282	0,0076
1,50	— 0,15	29,4	20,8	0,383	0,0077
2,00	— 0,30	33,5	16,8	0,457	0,0072
2,60	— 0,45	36,2	12,9	0,554	0,0065
3,12	— 0,58	37,0	9,7	0,626	0,0059

Es zeigt sich hier deutlich, daß für die Reaktionsgeschwindigkeit k nicht die Konzentration der Wasserstoff-Ionen, sondern die Konzentration der Acetamid-Kationen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_3^+$ direkt bestimmend ist; k ist nämlich der Konzentration der Acetamid-Kationen proportional. Diese kann berechnet werden, da die Dissoziationskonstante K_b experimentell bestimmbar ist; unter Einführung gewisser Korrekturen fand Ölander $K_{b20^\circ} = 3,8 \cdot 10^{-15}$. Die genannte Proportionalität geht aus der Spalte 6 der Tabelle hervor, welche das Reaktionsvermögen der Acetamid-Kationen, $k : \gamma$ (für 20°) angibt. In der Spalte 5 ist der Dissoziationsgrad γ des Acetamids berechnet unter der Annahme $K_b : K_w = 0,44$. Wie man sieht, ist die Konstanz vorzüglich.

Bildung und Gleichgewicht des Acetanilids.

Während die Bildungsreaktion des Acetamids und das Gleichgewicht Ammoniumacetat \rightleftharpoons Acetamid noch nicht genau genug bekannt sind, liegen über die analoge Reaktion zwischen Essigsäure und Anilin neuere Messungen vor.

Was zunächst die Spaltung des Acetanilids betrifft, welche durch h - und oh -Ionen beschleunigt wird, so liegt nach I. Bolin

(Anorg. Ch. 143) das Minimum der Geschwindigkeit bei der Azidität $pH = 6,2$ (40°).

Nachstehender Auszug aus einer Tabelle Ölanders (Phys. Ch. 149) gibt ein Beispiel für die Hydrolyse in saurer Lösung.

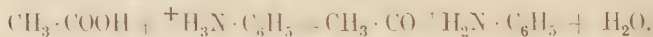
0,02 mol. Acetanilid. 0,05 mol. HCl.		
Minuten	x	$\log \frac{1,017 - x}{0,407 - x}$
0	0,000	0,398
33	0,037	0,424
61	0,075	0,453
121	0,128	0,504
151	0,153	0,532

Unter Vernachlässigung der Gegenreaktion können wir für die Konstante der bimolekularen Spaltung setzen:

$$K = \frac{2,3}{0 \cdot 05 - 0 \cdot 02} \frac{d}{dt} \log \frac{a - x}{b - x},$$

wo x den Mehrverbrauch an NaOH in denselben Einheiten wie die Anfangskonzentrationen a und b bedeutet. Der Logarithmus wurde graphisch gegen die Zeit aufgetragen und k aus der Neigung nach obiger Formel berechnet. k ergab sich (aus einer großen Anzahl Ablesungen) zu 0,0693.

Die Bildung des Acetanilids aus Essigsäure und Anilin verläuft unter Vermittlung der Anilin-Kationen und kann folgendermaßen formuliert werden:



Die folgende Tabelle gibt für eine Reihe von Versuchen die Anfangsgeschwindigkeit v_0 , die Molarität der Essigsäure und der Anilin-Ionen sowie die Konstanten $k = v_0/[HAc][HAn]$.

$v_0 \cdot 10^6$	2,67	6,15	8,28	12,7	15,2
$[HAc]$	0,395	0,650	0,727	0,870	0,945
$[HAn]^+$	0,105	0,150	0,173	0,230	0,255
$k \cdot 10^5$	6,45	6,31	6,58	6,35	6,30

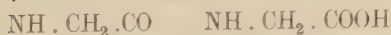
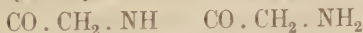
Als Mittelwert ergab sich (unter Zuziehung weiterer Versuche) $k = 6,48 \cdot 10^{-5}$.

Die Geschwindigkeit der Spaltung ist, wie ersichtlich, bei gleichbleibender Azidität außerordentlich viel größer als diejenige der Bildung. Demgemäß liegt die Gleichgewichtskonstante stark auf der Seite der Spaltprodukte. Für die Gleichgewichtskonstante wird erhalten:

$$K = \frac{[HAc][HAn^+]}{[H^+][AcAn]} = \frac{0,0693}{6,48 \cdot 10^{-5}} = 1070.$$

Bereits H. Goldschmidt (Phys. Ch. 24) hatte eine Analogie zwischen Ester- und Anilidbildung hervorgehoben. Letztere verläuft in einem Überschuß an Anilin als Reaktion 2. Ordnung; sie läßt sich durch Anwesenheit einer stärkeren Säure beschleunigen und wird dann, eine genügende Konzentration dieses Zusatzes vorausgesetzt, zu einer Reaktion 1. Ordnung.

Hydrolyse des Dioxypiperazins.



Auch diese, aus 2 Glykokollresten bestehende, heterozyklische Substanz kann sowohl durch Säuren als durch Basen an einer Stelle gespalten werden; es entsteht bekanntlich Glycylglycin.

Für die Spaltung in saurer Lösung geben folgende, bei 60° gemessenen Werte ein Beispiel:

pH	$k \cdot 10^5$	pH	$k \cdot 10^5$
2,73	16,5	5,40	3,94
3,10	9,53	6,62	9,67
4,90	3,45	6,90	19,2.

Das Aziditätsminimum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt also etwa bei $pH = 5$. In einem gewissen Bereich zu beiden Seiten dieses Minimums folgt die Hydrolyse nach Messungen von E. Pettersson (H. 158) der Formel: $k = k_0 + A \cdot h + B/h$.

In stärker alkalischen Lösungen, etwa von $pH = 10$ an, hört aber die Proportionalität zwischen k und oh auf.

Alkalische Spaltung. In der folgenden Tabelle (Phys.-Ch. 134) findet man in Spalte 1 die Totalkonzentration der Natronlauge, in Spalte 2 die berechnete mittlere Konzentration der Hydroxyl-Ionen, in Spalte 3 die Reaktionskonstanten $k \cdot 10^4$ (in Min. und Briggschen Log.).

n. NaOH	oh	$k \cdot 10^4$	$rq = k \cdot \frac{D}{d} -$
0,05	0,042	51,5	0,249
0,08	0,068	113	0,247
0,10	0,087	160	0,240
0,12	0,105	235	0,268
0,15	0,133	309	0,256
0,20	0,183	440	0,246
0,25	0,230	575	0,250
0,30	0,280	680	0,243
0,40	0,377	910	0,252
0,50	0,476	1100	0,256

Wird die Reaktionskonstante k mit der Konzentration der Dioxypiperazin-Anionen dividiert, so ergibt sich daraus keine Konstante, sondern eine Größe, welche mit oh nahe proportional ist. In schwach alkalischer Lösung geht die Spaltung somit dem Quadrat der Katalysatorkonzentration proportional. Wir nehmen an, daß es die doppelt geladenen Dioxypiperazin-Anionen d^{--} , sind, die hier reaktionsvermittelnd auftreten.

Dioxypiperazin fungiert nämlich als zweibasische Säure. Die beiden sauren Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 sind bei 20° ermittelt worden zu: $K_1 = 7 \cdot 10^{-14}$ und $K_2 = 2 \cdot 10^{-14}$. Es gelten dann für die Totalkonzentration D des Dioxypiperazins unter Einführung der leicht verständlichen Bezeichnungen: $D = d + d^- + d^{--}$ die Gleichungen:

$$\frac{d^-}{d} = oh \cdot \frac{K_1}{K_w}, \quad \text{ferner} \quad \frac{d^{--}}{d^-} = oh \cdot \frac{K_2}{K_w}$$

$$\text{und schließlich } \frac{d^{--}}{d} = oh^2 \cdot \frac{K_1 K_2}{K_w^2}.$$

Hieraus ergibt sich:

$$\frac{D}{d^{--}} = \frac{K_w^2}{K_1 K_2 \cdot oh^2} + \frac{K_w}{K_2 \cdot oh} - 1.$$

Die vierte Spalte der Tabelle gibt die Reaktionskonstante der d^{--} -Ionen, wobei $K_1 : K_2 = 8$ und $K_2 : K_w = 2$ gesetzt wurde.

Das Mittel dieser Werte beträgt (abgerundet) $rq = 0,25$.

Außer den hier angeführten Beispielen für Hydrolysen, welche durch Wasserstoff- oder Hydroxyl-Ionen oder durch beide katalysiert werden, ließen sich noch viele andere aufzählen, die besonders in früheren Perioden untersucht worden sind, und die im wesentlichen die gleichen kinetischen Bilder geben wie die oben beschriebenen.

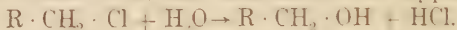
Auf eine Diskussion der verschiedenen Theorien der Säuren- und Basenkatalyse mußte hier natürlich verzichtet werden. Wo die Salzbildung des Katalysators mit dem Substrat sich hat messen lassen, geschieht die Berechnung der spezifischen Reaktionsfähigkeit der gebildeten Substrat-Ionen ohne Einführung von Hypothesen, und es zeigt sich, daß in denjenigen Fällen, in welchen die Salzbildung an der zu spaltenden Stelle des Substrates erfolgt, das betreffende Substrat-Ion eine spezifische Reaktionsfähigkeit besitzt, welche diejenige der normalen Substrat-Moleküle um viele Zehnerpotenzen übertrifft.

Die sich hieraus ergebende Auffassung stimmt mit der von anderer Seite geäußerten darin überein, daß „die katalytischen Phänomene nach zahlenmäßigen Gesetzen durch Säuren- und Basenmoleküle und nicht, wie bisher angenommen, prinzipiell durch die Wirksamkeit der Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen erfolgen“ (Phys. Ch. 117, 311).

Einstweilen lassen sich die Erfahrungen über Säuren- und

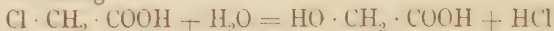
Basenkatalyse wohl dahin zusammenfassen, daß die katalysierenden Säuren und Basen eine Aktivierungsarbeit leisten, indem sie eine Anzahl Substrat-Moleküle auf eine Stufe höherer Reaktionsfähigkeit heben.

Zu den Hydrolysen sind auch die Reaktionen zu rechnen, durch welche das Halogen organischer Halogenide durch Hydroxyl ersetzt wird, also Reaktionen vom Typus



Über solche, einer Esterspaltung analogen Vorgänge liegen zahlreiche kinetische Messungen vor (Schwab, Senter, Donnan u. a.), und zwar wurden nicht selten als Substrate die Halogenessigsäuren gewählt.

Die Hydrolyse dieser Verbindungen geht sowohl in saurer wie neutraler und (viel schneller, da das Reaktionsprodukt durch HCl abgefangen wird) in alkalischer Lösung vor sich. Bemerkenswert ist, daß die Bildung der Glykolsäure nach der Gleichung



empfindlich gegen ultraviolette Strahlen ist (E. u. Cassel, Phys. Ch. 84) und also sowohl als Dunkel- wie als Lichtreaktion untersucht werden kann; letztere wird im Abschnitt „Photoreaktionen“ nochmals erwähnt.

Vergleich zwischen der Wirkung enzymatischer und nicht-enzymatischer hydrolytischer Katalysatoren.

Wir kennen eine Reihe von Reaktionen, welche sich sowohl durch Säuren oder Basen als auch durch Enzyme katalysieren lassen, und es liegt nahe, die Kinetik dieser beiden Gruppen von Vorgängen zu vergleichen.

Ohne Einführung von Hypothesen kann zunächst folgendes hervorgehoben werden: Wenn ein Substrat, wie z. B. Rohrzucker, bei gegebener Temperatur usw. einerseits enzymatisch, andererseits nicht-enzymatisch hydrolysiert werden soll, so muß die katalysierende Säure, etwa HCl, in einer

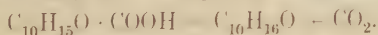
viel größeren Konzentration angewandt werden als das betr. spezifische Enzym, die Saccharase. Ferner steht fest, daß die Saccharase an den Rohrzucker mit ziemlich großer Affinität gebunden wird (vgl. Band II, S. 23), jedenfalls mit viel größerer Affinität als die Salzsäure.

Auf diesen Tatsachen ruht die folgende (hypothetische) Darstellung: Eine Reaktionsgeschwindigkeit ist bedingt durch eine gewisse Konzentration der durch Vereinigung zwischen Substrat und Katalysator entstehenden reaktionsvermittelnden Moleküle bzw. Ionen. Diese Konzentration kann (bei gegebener Substratmenge) in zweierlei Weise erreicht werden. Entweder dadurch, daß eine kleine Katalysatormenge an das Substrat mit großer Affinität gebunden wird (Rohrzucker-Saccharase), oder dadurch, daß eine viel größere Katalysatormenge mit relativ kleinerer Affinität gebunden wird (Rohrzucker-HCl).

Dabei wird angenommen, daß die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Arten von reaktionsvermittelnden Molekülen sehr groß ist im Vergleich zu derjenigen der einfachen Substratmoleküle.

b. Nichthydrolytische Spaltungen.

Spaltung der Campho-Carbonsäure.



Campho-Carbonsäure spaltet in wäßriger Lösung CO_2 ab, nach dem Zeitgesetz für monomolekulare Reaktionen. Bei der Messung der übrigbleibenden Säure durch Titration werden z. B. folgende Zahlen erhalten, die sich auf 0,10 n-Lösung von rechtsdrehender Säure beziehen:

Minuten	Titer	$k \cdot 10^4$	Minuten	Titer	$k \cdot 10^4$
0	18,58		210	12,02	20,8
30	17,54	19,3	340	9,06	21,1
90	15,62	19,3	410	7,96	20,7

Es ist bemerkenswert, daß die Wasserstoffionen hier keinen katalytischen Einfluß zeigen. Starke Säuren werden also an der zu spaltenden Stelle des Moleküls nicht aufgenommen. Die Anionen der Campho-Carbonsäure werden viel langsamer zersetzt als die freie Säure:

$$\text{Säure } k \cdot 10^4 = 21. \quad \text{Na-Salz } k \cdot 10^4 = 0.6.$$

In nichtdissoziierenden Medien beschleunigen aber Basen die Reaktion, somit wird das nicht dissoziierte Salz der Campho-Carbonsäure eine größere spezifische Geschwindigkeit besitzen als die freie Säure.

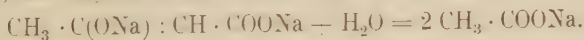
Die Natur des Lösungsmittels hat auf die Größe der Reaktionskonstanten erster Ordnung einen wesentlichen Einfluß, wie die folgende Tabelle zeigt:

Lösungsmittel	$k \cdot 10^4$	Lösungsmittel	$k \cdot 10^4$
Anilin	325	Phenetol	74
Alkohol	104	Äther	30
Benzol	85	Wasser	21

In diesen neutralen Lösungsmitteln werden die beiden optischen Antipoden, d- und l-Camphocarbonsäure, mit der gleichen Geschwindigkeit gespalten. Dagegen ist nach einem wichtigen Befund von Fajans (Phys. Ch. 73) die katalytische Wirkung eines optisch-aktiven Lösungsmittels wie z. B. l-Nikotin auf die d- und l-Säure verschieden stark, und zwar beobachtete Fajans Unterschiede in der Zersetzungsgeschwindigkeit bis zu 50%. Durch die Überführung der d- und l-Campho-Carbonsäure in ihre nicht dissoziierten l-Nikotinsalze hört die Spiegelbild-Isomerie der beiden Substratkomponenten auf, und somit kann ihre Zersetzungsgeschwindigkeit verschieden werden. In verdünnter wäßriger Lösung, wo die Nikotinsalze fast vollkommen dissoziiert sind, tritt ein ähnlicher Effekt nicht ein. Der asymmetrische Verlauf enzymatischer Spaltungen razemischer Substrate ist in der gleichen Weise zu deuten: der asymmetrische Katalysator lagert sich an die enantiomeren Komponenten an und hebt ihre Spiegelbild-Isomerie auf.

Spaltungen des Acetessigesters.

Dieses Substrat wird in saurer Lösung bekanntlich in anderer Weise aufgeteilt als in stark alkalischer. Während in saurer Lösung eine Ketonspaltung eintritt, entsprechend der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{CO}_2$, tritt in stark alkalischer Lösung die Bildung von Natriumacetat ein, die folgendermaßen formuliert werden kann:



Es ist anzunehmen, daß der saure und der basische Katalysator an verschiedenen Punkten des Acetessigsäuremoleküls angreifen. Die Spaltung der Acetessigsäure stellt insofern einen Sondertypus katalytischer Reaktionen dar, als in gewissem Aciditätsgebiet die Spaltungsgeschwindigkeit von der Wasserstoff- bzw. Hydroxylionenkonzentration unabhängig oder jedenfalls mit ihr nicht proportional ist.

Die Kinetik dieser Spaltungen ist von Widmark, Engfeldt, Ljunggren und von den Verff. (Anorg. Ch. 147) untersucht worden.

Es seien zunächst einige für 37° geltende Reaktionskonstanten angegeben:

Konz. d. Katalysators	Reaktionskonstante $k \cdot 10^4$
1,0 n · HCl	20,3 Min ⁻¹
0,5	21,0
0,2	20,7
$pH = 6,5$ (Phosphat)	0,404
0,1 n · NaOH	0,384
0,2	0,385
0,5	0,356

Zwischen $pH = 6$ und $pH = 2$ entspricht der Verlauf der Reaktionskonstanten genau demjenigen der Dissoziationsrestkurve der Acetessigsäure. Im Alkalinitätsgebiet $pH = 12$ bis 14 besteht eine Abhängigkeit der beiden Spaltungen von pH , wie sie in der Fig. 3 zum Ausdruck kommt.

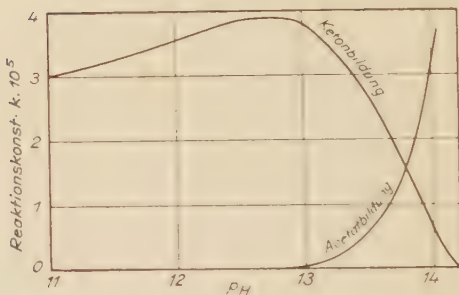


Fig. 3

Es scheint, daß die Ketonspaltung in mäßig alkalischen Lösungen etwas schneller verläuft als in ganz schwach alkalischen.

Die für die Ketonspaltung von Widmark aufgestellte Formel $V = \gamma V_j + (1 - \gamma)V_m$ (γ = Dissoziationsgrad)

gibt eine gute Übersicht über die Verhältnisse in saurer und neutraler Lösung; sie besagt, daß sowohl undissoziierte Acetessigsäure wie Acetacetationen die Ketonspaltung erfahren, aber mit verschiedenen Geschwindigkeiten V_m und V_j , und zwar ist V_m viel größer als V_j .

Was die Art der bei dieser Ketonbildung reaktionsvermittelnden Moleküle bzw. Ionen betrifft, so ist anzunehmen, daß ihre Konzentration im sauren Gebiet mit der Konzentration der undissoziierten Acetessigsäure, im schwach alkalischen Gebiet mit der Konzentration der Acetacetationen proportional ist, also in jedem der beiden Gebiete von pH nur wenig abhängig, und sich nur im Übergangsgebiet, etwa zwischen $pH = 2$ und 6 mit pH ändert.

Die Säurespaltung tritt erst bei so starker Alkalinität ein, daß mit undissoziierten Acetessigsäuremolekülen überhaupt nicht zu rechnen ist, vielmehr kommt das Enolsalz des Acetacetates bzw. dessen doppelt geladenes Ion in Betracht.



Neue Messungen führten zum Schluß (A. Ö., Phys. Ch. 144), daß die Säurespaltung der Acetessigsäure eine bimolekulare Reaktion zwischen dem dissoziierten Teil der Base und den doppelt geladenen Acetacetationen ist.

Im Anschluß an die beiden hier besprochenen Fälle von CO_2 -Abspaltung aus Carbonsäuren mag noch der von Heuberger (Diss. Uppsala 1928) mit Ramberg studierte Zerfall der Nitroessigsäure erwähnt werden, bei welchem in saurer und alkalischer Lösung quantitativ $\text{CO}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$ entsteht.

Nitramid-Spaltung.



In verdünnten Lösungen starker Säuren verläuft die N_2O -Bildung aus Nitramid unbeeinflußt von der Natur und Konzentration der Säure, wie folgende Tabelle zeigt:

Mol. Konz. in d. Lösung	$k_0 \cdot 10^4 \quad (15^\circ)$
0,016 HCl	3,97
0,016 HCl + 0,084 NaCl	3,94
0,050 HCl	3,66
0,100 HCl	3,98
0,40 HClO_4	3,95

Das Mittel für die Reaktionskonstante dieses „spontanen“ Zerfalls ergab sich (für 15°) zu $k_0 \cdot 10^4 = 3,8$.

Außer diesem spontanen Zerfall des Nitramids findet in wäßriger Lösung auch eine katalytische Spaltung statt, welche Brönsted (Phys. Ch. 108 u. 117) eingehend untersucht hat.

Anilin (und andere Anilinbasen) katalysieren in Gegenwart von Anilinpuffer (AnHCl) sehr angenähert proportional der Konzentration der freien Base. Die Katalyse nimmt mit zunehmender Stärke der katalysierenden Base stetig zu.

Bemerkenswert ist die von Brönsted gefundene katalytische

lytische Wirkung von Salzen ein- und zweibasischer Carbon- säuren.

Als Beispiel sei der folgende Versuch (im Auszug) angegeben, bei welchem das entwickelte N_2O volumetrisch gemessen wurde; die Zusammensetzung der Lösung war: NaAc 0,00407 m., Essigsäure 0,01616 m., NaCl 0,016 m., Nitramid 0,0500 g (in 75 ccm Lös.)

Min.	ccm N_2O	$k \cdot 10^4$
50	4,59	24,1
70	6,19	24,5
100	8,20	24,5
150	10,91	24,8
200	12,80	24,4
616	18,30	(23,8)
1316	18,93	—

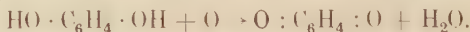
Der Reaktionsverlauf ist, wie die letzte Spalte zeigt, mit demjenigen einer Reaktion 1. Ordnung in guter Übereinstimmung.

Ferner zeigt sich eine direkte Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeiten zu den Dissoziationskonstanten der in die Katalysatoren eingehenden Säuren.

Eine Berechnung, in welchem Grade sich das Nitramid, dessen saure Dissoziationskonstante rund 10^{-7} beträgt, mit den Katalysatoren zu Nitramidsalzen umsetzt, dürfte wohl interessante Einblicke in die Kinetik der besprochenen Reaktion gewähren. — An obiger Reaktion hat Brönsted seine Anschauungen über Säuren und Basen-Katalyse und auch über die Säuren- und Basendissoziation entwickelt; es würde hier zu weit führen, auf dieselben näher einzugehen und es soll daher nur auf die zitierten Arbeiten verwiesen werden.

c. Oxydationen und Reduktionen.

Oxydation des Hydrochinons zu Chinon.



Die Oxydation der Di- und Poly-Phenole durch molekularen Sauerstoff verläuft nur in alkalischer Lösung mit erheblicher Geschwindigkeit. Mit Basen bildet nämlich Hydrochinon Salze (E. u. Bolin, Phys. Ch. 66). Die Disso-

ziationskonstanten des Hydrochinons sind bei 18°

$$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-10} \quad K_2 = 3 \cdot 10^{-12}.$$

Leitet man einen konstanten Sauerstoffstrom durch eine alkalische Hydrochinonlösung, so wird Chinon bzw. Chinhydron gebildet, und zwar in monomolekularem Reaktionsverlauf, sofern man sich an das erste Zehntel des Umsatzes hält.

Folgende Zahlen von Brunius (Phys. Ch. Haberbd.) gibt einen solchen Oxydationsversuch wieder, bei welchem die Oxydation in Pufferlösungen von variierender Acidität ausgeführt worden sind.

Pufferkonz. 0,025 mol. — Druck 755 mm Hg. — Hydrochinonlösung 0,1 mol. — Temp. 18°.

pH	$k \cdot 10^4$	$\log k$	$\eta q(\text{O}_2) = k \cdot \frac{[\text{Hydrochinon}]}{[\text{hydroch}^{--}]}$
7,08	3,0	—3,52	5300
7,30	9,4	—3,03	5970
7,44	17,8	—2,75	5980
7,60	37,5	—2,43	6030
7,77	81,9	—2,09	6000
7,95	182	—1,74	5850
8,16	463	—1,33	5750
Mittel			5900
(abgerundet)			

In der zweiten Spalte der Tabelle stehen die (in reziproken Minuten und mit Briggschen Logarithmen berechneten) Reaktionskonstanten.

Die Oxydationsgeschwindigkeit wird innerhalb gewisser Grenzen proportional dem Sauerstoffdruck gefunden.

Bei konstantem Sauerstoffdruck ist innerhalb des untersuchten pH-Gebiets (7,08—8,16) die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Quadrat der Hydroxyl-Ionen. Stellt man die Werte von Logarithmus k gegen die pH-Werte graphisch auf, so erhält man eine gerade Linie mit dem Richtungskoeffizienten 1,98. Dies besagt, daß die Reak-

tionsgeschwindigkeit bei konstantem Sauerstoffdruck von der Konzentration der doppelt geladenen Hydrochinon-Ionen $[\text{hydroch.}^{--}]$ bestimmt wird. Man kann nämlich schreiben

$$\frac{[\text{Hydrochinon}]}{[\text{hydroch.}^{--}]} = \frac{K_w^2}{K_1 K_2 oh^2} - \frac{K_w}{K_2 oh} + 1.$$

Die zwei letzten Glieder können vernachlässigt werden und man erhält demnach

$$\frac{[\text{Hydrochinon}]}{[\text{hydroch.}^{--}]} = \frac{K_w^2}{K_1 K_2 oh^2} \quad \text{oder} \quad k = \text{const.} \cdot \frac{K_1 K_2 oh^2}{K_w^2}$$

oder $\log k = 2 \log oh + \text{const} - 2\text{pH} + \text{const.}$

In der 4. Spalte der obigen Tabelle (S. 73) findet man

$$rq(\text{O}_2) = k \frac{[\text{Hydrochinon}]}{[\text{hydroch.}^{--}]}$$

Bei Berechnung der Konstanten rq ist

$$K_1 : K_2 = 1.80 \cdot 10^4 \text{ und } K_2 \cdot K_w = 400$$

gesetzt worden. Der so berechnete Wert für rq zeigt eine besonders gute Konstanz. Hier gibt $rq(\text{O}_2)$ die spezifische Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff an, was durch den Index (O_2) hervorgehoben werden soll. Die halbe Lebensdauer des Ions hydroch.^{--} ist also (in wäßriger, mit Sauerstoff von Atmosphärendruck gesättigt gehaltener Lösung)

$$t = 60 \cdot 0.301 : 5900 = 0.0030 \text{ Sek.}$$

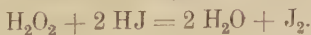
Dieser Wert wird durch KCN sehr wenig beeinflußt. Setzt man andererseits Mangansalze zu (G. Bertrand), oder Eisensalze, so tritt eine Oxydationsbeschleunigung ein, wobei neue reaktionsvermittelnde Komplexe, oft Komplexionen gebildet werden. Hinsichtlich der Eisenverbindungen sei besonders auf die Arbeiten von Wieland (A. 457, 464 u. a.) verwiesen.

Unter sonstigen Oxydationen sei der 1898 von Bigelow (Phys. (h. 26) untersuchte Vorgang $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4$ erwähnt. Die absoluten Größen der Geschwindigkeit dieser durch Luftsauerstoff bewirkten Oxydation haben sich als schlecht reproduzierbar erwiesen, und zwar deswegen, weil diese Reaktion schon durch spurenweise Verunreinigung des Wassers mit Metallsalzen (Metallhydroxyden) sehr stark beschleunigt wird. Hier wie in vielen anderen Fällen sind es besonders solche Metalle, welche leicht einem Valenzwechsel unterliegen, die in erster Linie wirksame Oxydationskatalysatoren sind, und unter diesen spielt wiederum das Mangan und besonders das Eisen die wichtigste Rolle. Besonders das an organische Komplexe gebundene Eisen ist katalytisch wirksam. Ein spezifischer Katalysator ist, wie O. Warburg in zahlreichen Versuchen gezeigt hat, das an Pyrrolkerne gebundene Eisen.

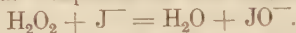
Die Kinetik der durch Metalle beschleunigten Oxydationen ist indessen noch nicht endgültig quantitativ geklärt; meist werden peroxyartige Zwischenverbindungen angenommen.

Die in Lösung verlaufenden Reaktionen, welche wir bisher kennengelernt haben, waren monomolekulare (pseudomonomolekulare) oder bimolekulare. Auch in Lösungen, wie im Gasraum treten höhermolekulare Vorgänge selten ein: für Dreierstöße ist, wie S. 27 erwähnt, die Wahrscheinlichkeit nicht groß. Statt trimolekularer Prozesse treten nicht selten „gekoppelte Reaktionen“ auf. Über den Totalverlauf solcher Reaktionen gilt allgemein der Satz, daß der langsamste der gekoppelten Teilvorgänge die Geschwindigkeit bestimmt.

Ein lehrreiches und oft angeführtes Beispiel einer solchen gekoppelten Reaktion läßt sich einfach folgendermaßen formulieren (für saure Lösung):



Wie durch kinetische Messungen festgestellt wurde, verläuft der Totalvorgang bimolekular. Der die Geschwindigkeit bestimmende Teilprozeß ist der folgende:

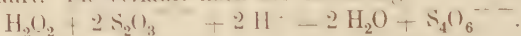


Der zeitliche Verlauf desselben läßt sich messen. Die weitere Umsetzung in saurer Lösung



geht nach einem nicht näher ermittelten Mechanismus unmeßbar schnell.

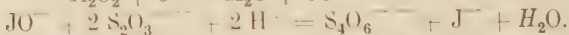
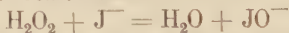
Besonders in einer früheren Periode der katalytischen Forschung war das Bestreben darauf gerichtet, die Bruttoformel einer Reaktion in Teilreaktionen aufzulösen, an welchen die Katalyse beteiligt ist, und zu zeigen, daß die Zwischenreaktionen schneller verlaufen als der direkte Vorgang. Als solche „Übertragungskatalyse“ wird oft die Umsetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Thiosulfat in saurer Lösung angeführt. Sie verläuft nach der Gleichung:



Diese Reaktion welche nach der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{--}]$$

vor sich geht, kann leicht zeitlich verfolgt werden. Der Umsatz kann durch Jod-Ion beschleunigt werden, und zwar nach folgender Stufenreaktion:



Die Reaktionsphase 1 vollzieht sich mit meßbarer Geschwindigkeit, die Reaktionsphase 2 dagegen unmeßbar schnell. Die Mitwirkung des Katalysators läßt sich also folgendermaßen darstellen:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{S}_2\text{O}_3^{--}] + k_2 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{J}^-] \\ &- k_1 \left([\text{S}_2\text{O}_3^{--}] + \frac{k_2}{k_1} [\text{J}^-] \right) [\text{H}_2\text{O}_2] \end{aligned}$$

$$= k_1 ([S_2O_3^{--}] + \gamma [J^-]) [H_2O_2].$$

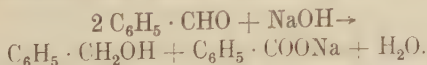
Somit wirkt der Katalysator so, als ob er die Konzentration der Ionen $S_2O_3^{--}$ erhöhte.

Nun kann man die Teilgeschwindigkeiten k_1 und k_2 messen und daraus hat man die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion berechnet. (Abel, Z. Elektroch. 13).

Oxydo-Reduktionen. Die Cannizzaro-Reaktion.

Die Aufteilung der mittleren Oxydationsstufe einer Molekülart in eine höhere und eine niedrigere Oxydationsstufe spielt sowohl in der organischen wie in der anorganischen Chemie eine wesentliche Rolle. Der Zerfall von 2 CuCl in Cu und CuCl₂, von HgCl in Hg und HgCl₂ und zahlreiche damit verwandte Reaktionen an Salzen von Metallen mit veränderlicher Valenz sind seit langer Zeit bekannt.

Die Cannizzarosche Reaktion, durch welche Aldehyde bei Gegenwart von Alkali in eine höhere und eine niedrigere Oxydationsstufe zerfallen, ist zunächst in der aromatischen Reihe gefunden und weiter verfolgt worden:



In einer neuen kinetischen Untersuchung (Anorg. Ch. 147) wurde gefunden, daß sich der oben formulierte Vorgang gut an die Formel für bimolekulare Reaktionen anschließt.

Die Cannizzaro-Reaktion des Formaldehyds verläuft in alkalischer Lösung, und zwar hat sich eine starke Abhängigkeit zwischen der bimolekularen Reaktionskonstante k und pH ergeben.

$k \cdot 10^3$	pH	Formaldehyd		$\frac{10^2 k}{[fr. NaOH]}$
		Gesamt	Anion	
1,54	11,21	0,375	0,019	(15)
3,42	11,50	0,353	0,036	17
4,32	11,59	0,393	0,043	18

$k \cdot 10^3$	pH	Formaldehyd		$10^3 k$
		Gesamt	Anion	[fr. NaOH]
8,70	11,77	0,356	0,061	25
16,8	12,05	0,322	0,100	25
47,9	12,54	0,239	0,138	23
92,9	12,97	0,150	0,115	(17)

Aus der gefundenen Beziehung zwischen pH und der Reaktionsgeschwindigkeit kann der Schluß gezogen werden, daß die untersuchte Reaktion im wesentlichen durch die Formaldehydanionen vermittelt wird. Möglicherweise sind auch nicht dissoziierte Formaldehydmoleküle oder nicht dissoziiertes Formaldehydsalz an der Reaktion beteiligt.

Die Salzbildung des Formaldehyds läßt sich exakt berechnen, da Formaldehyd als Säure gemessen werden kann. Die Dissoziationskonstante K_a des Formaldehyds bei der Reaktionstemperatur $50^\circ = 3,3 \cdot 10^{-13}$.

Mikroheterogene Katalyse des Hydroperoxyds.



In der lebenden Zelle wird das bei der Oxydation vermutlich als Zwischenprodukt auftretende Hydroperoxyd durch ein Enzym gespalten, nämlich durch die von O. Loew entdeckte Katalase. Diese Enzymwirkung läßt sich auf Eisenporphyrin-Komplexe zurückführen. Einerseits ist es Zeile (Sv.K.T. 1930. — Z. u. Hellström, H. 192) gelungen, solche Komplexe in der Katalase nachzuweisen, andererseits fand Kuhn das Hämin, wenn auch verhältnismäßig sehr schwach, so doch deutlich katalatisch wirksam. Die Katalase ist also vermutlich ein Eisenporphyrin-Eiweiß.

Diesen katalytischen, durch das Pyrrolstickstoff-Fe vermittelten Wirkungen kommen diejenigen am nächsten, welche andere an Stickstoff komplex gebundene Moleküle wie Cu, Ag, und Mn in kleinen Mengen ausüben. Als komplexbildende Stoffe sind bis jetzt besonders Ammoniak und Py-

ridin untersucht worden: die Affinitäten des Ag und Cu zu diesen Stoffen sind bekanntlich sehr stark.

Für die Größe der katalatischen Wirkung und für den Verlauf der Spaltung geben folgende Zahlen von B. Jansson (Wien. Ak. 138. 1929) ein Beispiel:

Minuten	ccm KMnO_4	$k \cdot 10^3$	Mischung
0	2,62	—	0,0002 n · AgNO_3
2	1,43	13,1	0,002 n · NH_3
3	1,31	10,0	0,002 n · NaOH
5	1,01	8,3	
10	0,76	5,4	

Schon in 0,0002 n · Ag-Lösung werden also sehr starke katalatische Wirkungen erzielt. Die Ursache des starken Abfalles der Koeffizienten k (Spalte 3) ist nicht aufgeklärt.

Wie sich bei gleichbleibender Pyridinkonzentration (0,02n) die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration von Ag und NaOH ändert geht aus folgender Tabelle hervor:

n. Ag	0,0002	0,0001	0,00002	0,00001
0,002 n. NaOH	150	110	40	5
0,02 n. NaOH	—	—	160	40

Daß die absoluten Werte der Reaktionsgeschwindigkeit nicht genauer reproduzierbar sind, steht offenbar mit der veränderlichen Löslichkeit der betreffenden Metallhydroxyde in Zusammenhang, also mit Alterserscheinungen, wie sie Hüttig (Anorg. Ch. 184) an Eisenoxydhydraten gefunden hat.

Zu beantworten bleibt noch die Frage: wie muß ein Metall gebunden sein, damit ihr intermediär gebildetes Peroxyd kontinuierlich auf den katalatisch wirksamen Oxydationsgrad zurückfällt.

Von rein anorganischen Katalysatoren der Peroxydspaltung ist zuerst das kolloide Platin eingehend studiert worden, und zwar von Bredig u. Müller v. Berneck. Da der Katalysator sich hier nicht in echter Lösung, sondern in feiner Verteilung (Suspension bzw. kolloider Lösung) befindet,

so stellt dieser Fall einen Übergang dar zu den heterogenen Katalysen und hat als Beispiel einer mikroheterogenen Katalyse besonderes Interesse.

Bei konstanter Menge und konstantem Zustand des katalysierenden Platins erwies sich die Hydroperoxydzersetzung in neutraler und saurer Lösung entsprechend der obigen Formulierung als eine mono-molekulare Reaktion. Im Sinne der Gleichung $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ wäre sie bimolekular; dann wäre aber auch zu fordern, daß die Reaktionskonstante k von der Anfangskonzentration des Hydroperoxyds abhängig sei, was nicht der Fall ist.

In alkalischer Lösung wird H_2O_2 durch Alkali z. T. in die reaktionsvermittelnden Molekülararten HO_2^- und HO_2K verwandelt.

Die Platinkatalyse in neutraler Lösung nimmt mit der Konzentration des Platins schnell zu, und zwar nicht proportional derselben. Bei Verdünnung mit reinem Wasser erhält man für die Geschwindigkeit eine einfache Exponentialfunktion der Platinkonzentration, nach dem Ausdruck $k_1 \cdot k_2 = (c_1/c_2)^b$ (k_1 und k_2 entsprechen den Platinkonzentrationen c_1 und c_2 und b ist eine von Alter, Verdünnung usw. des Platinpräparates abhängige Konstante).

Die vielfach gesuchte Beziehung der spezifischen Aktivität des Platins zum Dispersionsgrad ist undeutlich. Von Einfluß ist die Beladung mit Gasen sowie die Gegenwart von Spuren positiver oder negativer Katalysatoren. Kolloides Platin ist außerordentlich empfindlich gegen Spuren anorganischer und organischer Gifte (z. B. Hg bzw. HCN).

Die alte Frage, ob das Platin selbst oder eine Platin-Sauerstoff-Verbindung den wirksamen Bestandteil in kolloiden Platina-Lösungen ausmacht, ist noch immer nicht definitiv entschieden. Ein nach The Svedberg mittels Hochfrequenzzerstäubungen hergestelltes Präparat ergab bei röntgenspektrometrischer Untersuchung keine Interferenzen, wie sie an anderen Metallsorten (Björnstahl) gefunden worden waren.

Neutralsalzwirkungen.

Wird zu einer Reaktionsmischung ein Neutralsalz gesetzt (dessen Lösung selbst weder sauer noch alkalisch reagiert oder Fällungen hervorruft), so wird der zeitliche Verlauf des Vorgangs nur insofern geändert, als die Reaktionskonstante einen anderen Wert annimmt: solche Fälle sind frühzeitig bekannt geworden, besonders bei Säure- und Basen-Katalysen.

Ohne weiteres verständlich und berechenbar sind die (kinetischen) Neutralsalzwirkungen in Fällen, in welchen der Katalysator eine schwache Säure oder Base ist, deren Dissoziationsgrad durch ein gleichioniges Salz nach dem Massenwirkungsgesetz stark erniedrigt wird: bekannte Beispiele sind hier die Reaktionsverzögerungen durch Zusatz von Ammoniumchlorid zu einer Mischung von Ammoniak und Äthylacetat oder durch Zusatz von Natriumacetat zur Rohrzuckerinversion durch Essigsäure (Arrhenius).

Diese Art von Neutralsalzwirkung ist manchmal auch „sekundärer“ Salzeffekt genannt worden.

Besonders zu erwähnen ist der ebenfalls von Arrhenius (Phys. Ch. 31) studierte Effekt, der sich z. B. geltend macht, wenn bei der Inversion von Rohrzucker durch eine schwache Säure wie z. B. Essigsäure ein Salz wie NaCl oder K_2SO_4 gesetzt wird. Durch das Neutralsalz wird hier der Dissoziationsgrad der Essigsäure erhöht, die Konzentration der Wasserstoffionen also vermehrt.

Setzt man ein Salz wie KCl zu einem katalytischen System wie z. B. Rohrzucker oder Äthylacetat und Salzsäure so spielt eine Dissociationsbeeinflussung des Neutralsalzes auf die verdünnte starke Säure nur eine sehr geringe Rolle und ein Effekt anderer Art tritt in den Vordergrund. Von der Größe dieses gelegentlich als „primär“ bezeichneten Effektes geben die folgenden Werte für $k \cdot 10^4$ (25°) eine Vorstellung.

	$\frac{1}{4} n \cdot HCl$	$\frac{1}{4} n \cdot HCl$ + $\frac{1}{4} n \cdot KCl$	Erhöhung korr.
Inversion	8,06	8,96	11,4%
Hydrolyse d. Äthylacet.	7,02	7,52	7,1%

Euler, Homogene Katalyse I.

Oft ist die Veränderung der Reaktionskonstanten der Konzentration des Neutralsalzes proportional. Solche linearen Salzeffekte, die meist sehr klein sind, kommen bei Reaktionen vor, deren Substrat zum größten Teil in Form neutraler Moleküle vorhanden ist (z. B. Rohrzucker-Inversion).

Dagegen tritt eine viel größere exponentielle Neutralsalzwirkung auf, wenn die beiden Substratmoleküle einer bimolekularen Reaktion zum größten Teil ionisiert sind, z. B. bei der Reaktion zwischen dem Kaliumsalz der Jodessigsäure und dem Rhodankalium, ein Vorgang, der folgendermaßen formuliert werden kann:



Diese Reaktion wurde von B. Holmberg als Kationkatalyse gemessen. Holmberg fand (Phys. Ch. 97), daß die Reaktionskonstanten in folgender Weise von der K⁺-Ionen-Konzentrationen abhängen:

$[\text{K}^+]$	0.025	0.05	0.1	0.2
k	1.29	1.43	1.65	1.94

Es tritt also eine recht erhebliche Erhöhung der Reaktionskonstanten mit der Neutralsalz-Konzentration ein. Dagegen verlief die Reaktion:



ohne merkbare Salzwirkung und zwar mit der Konstanten $k = 5, 27$. Die Dissociation der Jodessigsäure war bei diesen Versuchen durch Salzsäure zurückgedrängt.

Brönsted hat eine theoretische Behandlung dieser Verhältnisse versucht, indem er eine Formel aufstellte (Phys. Ch. 115—Trans. Faraday, 1928), die von Bjerrum und von Christiansen in anderer Weise begründet wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit v ist nach dieser Formel

$$v = k \cdot a \cdot b \cdot \frac{f_a f_b}{f_r}.$$

Hier sind: k eine (temperaturabhängige) Konstante, a und b die Konzentrationen der reagierenden Moleküle, f_a und f_b deren Aktivitätskoeffizienten, während f_r der Aktivitätskoeffizient des Gebildes r ist, das aus den Molekülen A und B entstanden ist.

3. Teil.

Besondere Formen katalytischer Wirkungen.

Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.

Wie Berthelot zuerst nachgewiesen hat, übt das Lösungsmittel auf den Verlauf chemischer Reaktionen einen sehr bedeutenden Einfluß aus. Einige Beispiele findet man in folgender Tabelle, welche die Konstanten $k \cdot 10^4$ angibt; die Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid (Spalte 2) ist von Mentschutkin und von Walden gemessen, die Reaktion zwischen Anilin und Brom-Acetophenon (Spalte 3) von Cox (Chem. Soc. 119), die Reaktion zwischen p-Nitrobenzylchlorid und Trimethylamin von H. v. Halban (Phys. Ch. 84), der sich in neuerer Zeit mit der Rolle des Lösungsmittels in der chemischen Kinetik beschäftigt hat. Auch Dimroth (A. 335 u. 373) hat große Einflüsse des Lösungsmittels gefunden.

Lösungsmittel	$(C_2H_5)_3N$ + C_2H_5J	$C_6H_5NH_2$ + $Br \cdot CH_2$ $\cdot CO \cdot C_6H_5$	$p-NO_2 \cdot C_6H_4CH_2Cl$ + $(CH_3)_3N$
Hexan	1,8	—	0,87
Heptan	2,35	—	—
Äthyläther	7,57	—	1,60
Xylol	28,7	—	—
Isobutylacetat ...	57,7	—	—
Benzol	58,4	—	15,1
Äthylacetat	223	—	65
Isobutylalkohol ..	258	—	—
Äthylbenzoat	259	—	132
Chloroform	—	18,6	162
Allylalkohol	433	—	—
Aceton	608	269	430
Äthylalkohol	366	626	—
Methylalkohol ...	516	748	181
Nitrobenzol	—	135	920
Nitromethan	—	—	8100

Vielfach hat man versucht, den Einfluß des Lösungsmittels mit seinen physikalischen Eigenschaften, besonders mit seiner Dielektrizitätskonstante in Zusammenhang zu setzen. Manches spricht für die Existenz letzterer Beziehung, die aber oft durch andere spezifische Einflüsse verschleiert wird. Ein Parallelismus zwischen der Verschiebung des Absorptionsmaximums des Substrates im Ultraviolett mit der Reaktionskonstanten ist bemerkenswert (Scheibe, B. 60; siehe auch Grimm, Réunion Int. Chim. Phys. Paris, 1928).

Beziehungen zwischen der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das Lösungsmittel und einer Änderung des Reaktionsgleichgewichtes durch dasselbe, wie sie van't Hoff am erstgenannten Beispiel zu sehen geglaubt hat (Vorles. Bd. 1), machen sich vielleicht neben anderen manchmal geltend. Im wesentlichen wirkt das Lösungsmittel wohl in den allermeisten Fällen katalytisch, und zwar — sofern nicht spezifische Reaktionen mit dem Substrat in Frage kommen — wohl dadurch, daß es die Molekularstruktur, besonders die relativen Abstände der Atome bzw. Atomgruppen im Molekül beeinflußt.

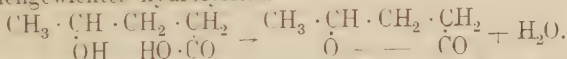
Noch nicht aufgeklärt sind die Fälle, in welchen geringe Wassermengen die in anderen Lösungsmitteln verlaufenden Reaktionen wie z. B. die Esterbildung (vgl. S. 59), die Diazoessigester-Spaltung (S. 49) und die Spaltung der Brompropionsäure zu Milchsäure (Senter und Procter, 1910) stark verzögern.

Der Einfluß eines optisch-aktiven Lösungsmittels (Nikotin) ist am Beispiel der Camphocarbonsäurespaltung (S. 68) kurz besprochen. Die Tatsache, daß im optisch-aktiven Lösungsmittel die Spaltung der Camphocarbonsäure asymmetrisch verläuft, zeigt, daß das (nicht dissocierte) Salz der Camphocarbonsäure die reaktionsvermittelnden Moleküle liefert.

Autokatalysen.

1. Lakton-Bildung und Spaltung. γ - und δ -Oxycarbonsäuren gehen leicht unter Wasserverlust in Laktone

über. So entsteht z. B. γ -Valero-Lakton aus γ -Oxyvaleriansäure, sobald diese aus der Lösung ihrer Salze durch Zusatz einer starken Säure in Freiheit gesetzt wird. Umgekehrt werden die Laktone durch Säuren bis zur Erreichung des Gleichgewichtes hydrolysiert.



Die Geschwindigkeit der Lakton-Hydrolyse k_1 ist in der Regel erheblich größer als diejenige der Lakton-Bildung k_2 ; das Verhältnis $k_1 : k_2$ variiert für die verschiedenen Laktone zwischen 4 und 7 und für die Gleichgewichtskonstante K findet man tatsächlich diese Werte. Die Hydrolyse und die Laktonbildung werden durch Säuren katalysiert, beide angenähert proportional der Konzentration der in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionen, wobei das Gleichgewicht (in erster Annäherung) unverändert bleibt (vgl. S. 56).

Nun entsteht durch die Reaktion selbst aus dem Lakton mehr und mehr Säure (freie H^+ -Ionen). Die Konzentration des Katalysators bleibt also hier nicht, wie in den früher behandelten Fällen, unverändert, sondern der Katalysator nimmt während der Reaktion zu. Aus diesem Grunde kann der Vorgang nicht der einfachen Formel für monomolekulare Reaktionen folgen, vielmehr tritt hier eine Selbstbeschleunigung ein. Ostwald hat den zeitlichen Verlauf solcher Vorgänge berechnet (Sächs. Ak. 1890); er fand die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkt der Konzentrationen des nicht hydrolysierten Laktons und der Wasserstoffionen proportional. Messungen, welche diese Berechnungen im wesentlichen bestätigen, sind von Hjelt (B. 24), Collan, Kailan (Phys. Ch. 101) und neuerdings Sebelius ausgeführt worden.

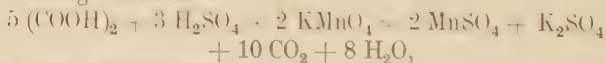
Laktonbildung und Hydrolyse werden stark verzögert, wenn man die H^+ -Konzentration vermindert. Dies geschieht, wenn man zur Reaktionslösung das Na-Salz der betreffenden

Oxysäure setzt. Die Dissociation der Oxysäure wird dann zurückgedrängt und die Lösung des Laktons hält sich längere Zeit unverändert.

Das zugesetzte Salz fungiert hier als negativer Katalysator (vgl. S. 88).

Die Laktenspaltung, welche also durch die Bildung der Oxysäure selbst ihren Katalysator erzeugt, ist ein typisches Beispiel für eine Autokatalyse.

2. Oxydation der Oxalsäure. Eine aus der analytischen Chemie bekannte Autokatalyse tritt bei der Titration von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat ein, welche nach der Gleichung verläuft:



oder, als Ionenreaktion geschrieben:

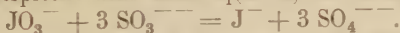


Setzt man die ersten Tropfen Permanganatlösung zu einer sauren Lösung von Oxalsäure, so vollzieht sich die Entfärbung anfangs sehr langsam. Sind aber die ersten Zusätze von Permanganat einmal verbraucht, so tritt die Entfärbung schon erheblich schneller ein und beschleunigt sich immer mehr, obwohl das Substrat immer mehr abnimmt. Es zeigt sich, daß die Reaktion durch die entstehenden Mangan-Ionen Mn^{++} katalytisch beschleunigt wird; eine konstante, höhere Geschwindigkeit tritt nämlich von Anfang an ein, wenn man der Oxalatlösung bei Reaktionsbeginn ein Manganosalz zusetzt.

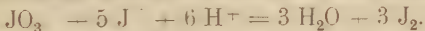
Ein interessantes Beispiel von Autokatalyse ist die sog. Landoltsche Reaktion, deren Mechanismus auch von Eggert studiert worden ist. Mischt man verdünnte Lösungen von schwefliger Säure, Jodsäure (u. Stärke), so bleibt die Mischung zunächst farblos und wird nach einiger Zeit plötzlich blau. Eggert beschreibt diesen Vorgang folgendermaßen: Wenn a die Anfangskonzentration von SO_3^{--} ist und x die der herrschenden Jodionkonzentration äquivalente verbrauchte

Menge von schwefliger Säure darstellt, so wird die Bildungsgeschwindigkeit des Jodions (wenn Jodsäure in genügendem Überschuß vorhanden ist) $dx/dt = k_1(a - x) + k_2x$.

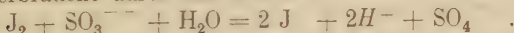
Dann entspricht dem Glied $k_1(a - x)$ die Reaktion



Dagegen verschwinden Jodionen nach der Gleichung



Das freie Jod wird, solange schweflige Säure vorhanden ist, verbraucht durch die Reaktion



Man stellt also durch die Reaktion den Zeitpunkt fest, in welchem alle schweflige Säure verbraucht ist, wo also $x = a$.

Die bis zum Eintritt der Blaufärbung gemessene Zeit ist somit gegeben durch die Gleichung

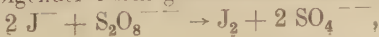
$$t_1 = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Gekoppelte Oxydationen.

Den katalytischen Auto-Oxydationen stehen die sog. gekoppelten Reaktionen nahe, in welchen der beeinflusste Vorgang entgegen der Affinität auf Kosten eines beeinflussenden freiwillig verlaufenden Vorganges erfolgt. Dabei bedingt der Energiefall eines Teilsystems den Energiehub eines anderen. Hinsichtlich der Theorie dieser gekoppelten Reaktionen sei nur auf die Arbeiten von Luther, von Haber (Z. Elektroch. 7) und von Manchot verwiesen.

Potenzierte Katalysen.

Die gleichzeitige Wirkung zweier verschiedener Katalysatoren ist zuweilen größer als die Summe der einzelnen Effekte. So wird beispielsweise die in wäßriger Lösung verlaufende Oxydation von Jodiden durch Überschwefelsäure, welche in folgender Form geschrieben werden kann,



einerseits durch Ferrosulfat, andererseits durch Kupfersulfat beschleunigt. Wie Price fand (Phys. Ch. 27), ist die gemeinsame Wirkung der beiden Metallsalze erheblich größer als die Summe der Einzelwirkungen.

Solche Potenzierungen der Effekte spielen bei heterogenen katalytischen Vorgängen eine große praktische Rolle. Wichtige Aufschlüsse und Beobachtungen über die gegenseitige Verstärkung bei „Mehrstoffkatalysen“ verdankt man besonders A. Mittasch.

Negative Katalysen.

Unter der nicht immer glücklichen Bezeichnung „negative Katalysen“ sind seit etwa 30 Jahren zahlreiche Reaktionsverzögerungen verschiedener Art zusammengefaßt worden.

Bei vielen dieser negativen Katalysen trifft die außerordentlich naheliegende Erklärung zu, daß der positive Katalysator durch eine mehr oder weniger offenbare Reaktion vom negativen Katalysator teilweise oder vollständig verbraucht wird. Der einfachste Fall wäre die Neutralisation einer katalysierenden Säure durch Alkali, das hier als „negativer Katalysator“ wirkt. Eine oft zitierte negative Katalyse ist folgende: Leitet man Luftsauerstoff durch eine Lösung von Natriumsulfit, so wird die Oxydationsgeschwindigkeit durch ganz geringe Mengen gewisser Fremdstoffe stark verzögert. Von anorganischen negativen Katalysatoren scheinen die wirksamsten diejenigen zu sein, welche unter den gegebenen Bedingungen Schwermetallionen am vollständigsten binden. Es ist nämlich von Titoff (Phys. Ch. 45) gezeigt worden, daß die genannte Oxydation durch anwesende Metallspuren positiv katalysiert wird. Auch von organischen Substanzen, welche diese Reaktion „negativ katalysieren“, sind, wie zu erwarten, diejenigen die wirksamsten, welche sich durch ihre nachweisbare und meßbare Fähigkeit, Cu, Fe und Mn zu binden auszeichnen, also Phenole, mehrwertige

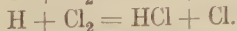
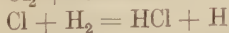
Alkohole, Aldehyde, Zuckerarten usw. (Bigelow, Phys. Ch. 26). Ob sich freilich diese „negative Katalyse“ restlos und quantitativ auf die „Zerstörung“ oder Abschwächung eines positiven Katalysators zurückführen läßt, ist experimentell noch nicht erwiesen.

Es lassen sich nicht alle Fälle von katalytischer Reaktionsverzögerung in oben angedeuteter Weise am einfachsten darstellen. Man hat versucht, gewisse Vorgänge in der Weise zu beschreiben, daß man, an die Vorstellung von Kettenreaktionen anknüpfend, die negativen Katalysatoren als die Unterbrecher der Reaktionsketten auffaßt (vgl. Christiansen, JI phys. Chem. 28).

Kettenreaktionen.

Die Vorstellung der Kettenreaktionen wurde 1913 von Bodenstein eingeführt zur Deutung der Tatsache, daß bei vielen photochemischen Vorgängen die Zahl der umgesetzten Moleküle wesentlich größer ist als die der absorbierten Quanten.

Als einfachstes Beispiel führt Bodenstein (Preuß. Ak. 1928) die von Nernst vorgeschlagene Reaktionsfolge bei der Bildung von Chlorwasserstoff an:



Daß tatsächlich beim Chlorknallgas solche langen Reaktionsketten auftreten, ist experimentell von Weigert gezeigt worden.

Die Vorstellung der Kettenreaktionen wurde bald aus der Photochemie in die chemische Kinetik der Dunkelreaktionen übertragen (Christiansen u. Kramers, Phys. Ch. 104, 1923). Hier sind gewisse Schwierigkeiten aufgetreten, indessen scheint es, daß bei einer Reaktion noch nicht umgesetzte Moleküle in der Regel gerade zu denen gehören, welche die

Energie der Reaktionsprodukte besonders leicht aufnehmen können, und daß gerade diese Moleküle die erwähnte Fähigkeit in höherem Grade besitzen.

Wie S. 59 u. ff. erwähnt, kann die Energie von einer Molekülart auf eine andere nur unter gewissen Umständen übertragen werden.

Wenn die Reaktion exotherm ist, kann in dieser Weise für jedes umgesetzte Molekül ein neues aktiviert werden; ist die Reaktion dagegen endotherm, so ist nur eine kleine, vorläufige Aktivierung nötig, um eine neue Reaktion hervorzurufen. Die neuen Reaktionsprodukte aktivieren dann ihrerseits weitere Moleküle usw. (Kettenreaktion).

Wir machen die Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit der Energieabgabe an ein Molekül des Ausgangsstoffes 1000-mal größer sei als die, daß ein anderes Molekül die Energie absorbiert. Gleichgültig, ob das erste Molekül photochemisch oder durch Stöße thermisch erregt wird, würde es dann eine Kette einleiten, deren Länge im Mittel 1000 Glieder beträgt. Falls die ursprüngliche Aktivierung photochemisch war, also durch Absorption eines *h ν* geschah, erhält man in dieser Weise eine Ausbeute von 1000 umgesetzten Molekülen pro *h ν* , so daß also eine sehr große Abweichung vom Einsteinschen Gesetz auftritt. Eine so große Ausbeute läßt also auf das Eintreten einer Kettenreaktion schließen.

Ist andererseits das erste Glied der Kette thermisch bzw. durch Stoß erregt worden, so sind die Ketten schwerer nachzuweisen. Die Zahl der umgesetzten Moleküle wird größer, als aus der Stoßzahl und aus der Aktivierungsenergie berechnet wird.

Immerhin kann, wie wir S. 31 schon gesehen haben, ein solcher Effekt mit der Verteilung der Aktivierungsenergie auf eine größere Zahl von Freiheitsgraden zusammengestellt werden. Die Zahl dieser Freiheitsgrade entzieht sich leider einstweilen der Berechnung.

Der Nachweis der Ketten gelingt aber in einer anderen Weise. Man kann nämlich Molekülarten finden, welche (vermutlich durch Aufnahme der Energie der Reaktionsprodukte) die Fähigkeit haben, die Ketten abzubrechen und die Reaktionsgeschwindigkeiten werden demgemäß durch einen Zusatz von solchen Molekülen stark sinken. Man nennt Stoffe, welche in dieser Weise wirken, Inhibitoren oder negative Katalysatoren. Diese Deutung ihrer Wirkung ist aber nicht einwandfrei. Es könnte nämlich auch vorkommen, daß die Reaktion durch einen positiven Katalysator bedingt war, welcher von dem Inhibitor gebunden und dadurch außer Aktion gesetzt wird.

Als Beispiel für eine solche negativ katalytische Wirkung können wir die oben besprochene von Hg katalysierte Reaktion von Wasserstoff im Licht benutzen. Setzt man einen Stoff zu, welcher das Quecksilber bindet, so erscheint dieser als Inhibitor, obwohl eine Kettenreaktion nachweislich nicht vorliegt.

Natürlich können nicht nur thermisch, sondern auch photochemisch angeregte Ketten durch Inhibitoren abgerissen werden. An Photoreaktionen mit abnorm hohen Ausbeuten werden also „negative Katalysen“ dieser Art eintreten können.

Kurz zusammengefaßt: Geben die Reaktionsprodukte ihre Energie vorzugsweise an noch nicht umgesetzte Substratmoleküle ab, so entstehen Reaktionsketten; besteht keine solche „Auswahlregel“, so tritt eine gewöhnliche einfache Reaktion ein.

Es ist nicht zu verkennen, daß die neuere Lehre von den negativen Katalysen und überhaupt von den Kettenreaktionen, besonders von den „Energieketten“ in mancher Hinsicht noch formeller Art geblieben ist; sie gestattet noch nicht vorauszusagen, welche Reaktionsprodukte ihre Energie auf Substratmoleküle übertragen können und mit welchen Affinitätskräften die Inhibitoren ins Spiel treten. Denn daß bei der Energieübertragung Affinitätskräfte mitbedingend sind, welche mit denjenigen bekannter Art in Beziehung gesetzt werden müssen, dürfte wohl nicht in Abrede gestellt werden.

Alle Erfahrungen deuten darauf hin, daß der Inhibitor in dem Maße verbraucht wird in dem er wirkt.

Im allgemeinen ist man bei der Behandlung von Stoffketten bisher zu befriedigenden Resultaten gekommen. Als interessante Stoffkette erwähnt Bodenstein die kürzlich in seinem Institut von Schumacher studierte, durch Chlor katalysierte Ozonspaltung (Chem. Reviews 7). Nach einer langen Induktionsperiode folgt diese Reaktion der Gleichung

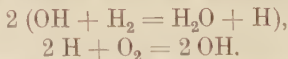
$$\frac{d(O_3)}{dt} = k(Cl_2)^{\frac{1}{2}}(O_3)^{\frac{3}{2}}.$$

Man nimmt folgende Zwischenreaktionen an:

1. $Cl_2 + O_3 = ClO + ClO_2$
2. $ClO_2 + O_3 = ClO_3 + O_2$
3. $ClO_3 + O_3 = ClO_2 + 2O_2$
4. $ClO_3 + ClO_3 = Cl_2 + 3O_2$
5. $ClO + ClO = Cl_2 + O_2.$

Aus den ermittelten Einzelgeschwindigkeiten gelangt Bodenstein unter gewissen Voraussetzungen und Vereinfachungen zu obiger Formel für den Gesamtvorgang.

Die Kettenreaktionen sind keineswegs selten. Als eine sehr interessante Kettenreaktion sei hier die Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff erwähnt. Bonhoeffer und Haber (Phys. Ch. 137) hatten gefunden, daß der Explosionsvorgang im Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch als eine Kettenreaktion verläuft nach der Gleichung



Die Folgerung, daß der Explosionsvorgang durch Zufuhr von Wasserstoffatomen oder Hydroxylradikalen ohne Zündmittel (wie Funken, Hitzdraht u. dgl.) hervorgerufen werden kann, wurde von Haber und v. Schweinitz experimentell bestätigt (Preuß. Ak. 1928). Es zeigte sich auch, daß die Konzentration der freien Atome keinesfalls ausreicht, um

aus ihrer Rekombinationswärme eine Erhitzung der Gasmasse auf deren Entzündungstemperatur und auf diese Weise den Eintritt einer Explosion zu erklären. Es bedarf vielmehr zum Verständnis der Vorstellung des kettenförmigen Ablaufes.

Thompson und Hinshelwood (Proc. R. Soc. 122) fanden, daß es ein Druckgebiet gibt, in welchem Knallgas in Quarzgefäßen unterhalb 600° explodiert, während bei tieferem und höherem Druck keine Explosion eintritt. Die Deutung knüpfen Haber und Alyea an folgenden Versuch (Naturw. 18):

Vorgeheizte Gasstrahlen von H_2 und O_2 , die sich unter vermindertem Druck befinden, werden zur Zündung gebracht, wenn sie an der Kreuzungsstelle auf einen auf 500° geheizten Quarzkörper auftreffen. Ohne Quarzkörper bleibt die Zündung aus.

Nach Haber verläuft in der am Quarz adsorbierten Gas-schicht die Reaktion $O_2 + H_2 = 2 OH$: von hier aus werden die OH-Radikale, welche die Kettenreaktion einleiten, in den Gasraum geliefert.

(Für die Initiatoren von Kettenreaktionen sowie für Inhibitoren trifft offenbar die S. 9 angegebene Definition eines Katalysators nicht zu.)

Hinshelwood nimmt an, daß die bei der Knallgasreaktion gebildeten, sehr energiereichen Wassermoleküle die Energie an O_2 abgeben, welcher dann mit normalem H_2 reagiert.

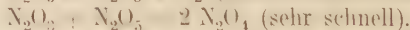
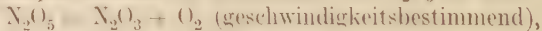
Manche Einzelheiten dieses kettenmäßigen Vorganges sind freilich noch unbekannt. Man würde ja von vornherein erwarten, daß die meisten Fremdgase die Reaktion verzögern, indem sie die Ketten abbrechen, d. h. die Energie des Wassers aufnehmen, ehe dieselbe von einem Sauerstoffmolekül absorbiert wird. Dies ist jedoch nicht der Fall. Dagegen wirken die festen Gefäßwände in diesem Sinn. Bei Annahme von Energieketten wird man also, wie nochmals hervorgehoben sei, zur Hypothese gezwungen, daß die Energie nur an bestimmte Molekülarten abgegeben werden kann (siehe auch Haber, Z. angew. Ch. 1929).

Die gleiche Erscheinung findet man übrigens bei zum Leuchten erregten Gasen: Nur ganz bestimmte Zusätze vermögen die Atome zu entaktivieren, so daß sie nicht durch Leuchten ihre Energie abgeben können. Gase wie H_2O , N_2 , He und A erhöhen vielmehr die Reaktionsgeschwindigkeit, weil sie die Diffusion an die Wände verlangsamen. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird kleiner, wenn man das Verhältnis Wandfläche: Gefäßvolumen vergrößert.

Die eben besprochene Knallgas-Reaktion spielt sich bei 540° – 590° ab. Bei niedrigeren Temperaturen, etwa 500° , wird sie durch eine andere Reaktion verdeckt, die nur an der Wand verläuft. Diese Reaktion wird natürlich begünstigt, wenn obiges Verhältnis steigt. Sie hat einen kleineren Temperaturkoeffizienten als die Kettenreaktion und wird daher bei höherer Temperatur durch diese verdeckt.

Wenn eine monomolekulare Reaktion als Kettenreaktion verläuft, wird der früher besprochene Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei kleinen Drucken nicht so bald eintreten. Ein umgesetztes Molekül wird ja durch ein neuerregtes beinahe automatisch ersetzt. Der Abfall tritt, wie wir gesehen haben, ein, wenn die Lebensdauer des erregten Moleküls im Vergleich zum Zeitabstand zwischen zwei Stößen nicht mehr groß ist. Hier müssen wir die Lebensdauer der gesamten Kette in Betracht ziehen. Trotz der seltenen primären Aktivierungen wird die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich, weil ja jede Kette viele Moleküle umsetzt.

Ein Beispiel scheint die Zersetzung von N_2O_5 zu sein:



Die energiereichen N_2O_4 -Moleküle (oder NO_2 -Moleküle) erregen dann neue N_2O_5 . Hier wurde nämlich kein Abfall der Reaktionskonstanten bis etwa 0,01 mm Hg gefunden. Hierauf sank zwar die Geschwindigkeit; dies wird von manchen Forschern darauf zurückgeführt, daß die Weglängen der Molekeln

dann im Verhältnis zu den Dimensionen des Reaktionsgefäßes so groß war, daß die Ketten oft an den Wänden abbrachen. Bisher ist es leider nicht gelungen, einen gasförmigen Inhibitor dieser Reaktion zu finden und dadurch die Annahme der Ketten sicherzustellen.

Technisch wichtige Inhibitoren

sind die „Klopffeinde“ oder „antiknocks“. Als solche sind die flüchtigen Metallverbindungen Bleitetraäthyl und Eisencarbonyl besonders bekannt, deren Dämpfe die Verpuffungstemperatur der Kohlenstoff-Luft-Mischung in den Motoren erhöhen. Der aus ihnen durch die thermische Zersetzung gebildete Metallstaub bricht nach Egerton nämlich die Ketten der Verbrennungsreaktion ab.

Oxydative Kettenreaktionen.

Hier verdient die interessante Reaktionsgruppe besondere Erwähnung, bei welcher durch Anlagerung eines Sauerstoffmoleküls an das Molekül eines oxydierbaren Substrates ein Superoxyd entsteht, welches sich dann schnell mit einem zweiten Molekül des Substrates zu einem beständigen Produkt umsetzt (Engler, Bach). Zahlreiche Beobachtungen über solche Vorgänge beschrieben Dhar sowie Moureu und Dufraisse. Eine bemerkenswerte kinetische Studie, besonders über die Oxydation von Benzaldehyd, wobei Diphenylamin u. a. Stoffe als negative Katalysatoren fungieren, verdankt man H. Bäckström (Am. Chem. Soc. 49). Im Licht und in Abwesenheit von negativen Katalysatoren ergab sich per absorbiertes Lichtquant eine Ausbeute von 10 000 bis 50 000 umgesetzten Molekülen. Wurde die Belichtung dann mit Zusätzen wiederholt, so erwiesen sich die Hemmungen durch die verschiedenen Zusätze im Licht und im Dunkeln völlig parallel. Dies wird so gedeutet, daß diese Ketten abgebrochen werden. Durch welchen

Mechanismus dies erfolgt, ob z. B. der Katalysator die Überschußenergie der gebildeten Reaktionsprodukte aufnimmt, steht noch unter Diskussion (vgl. Bäckström, Diss.). Schließlich sei hier nochmals die besonders von Titoff studierte Oxydation des Alkalisulfites erwähnt (vgl. S. 88). Bäckström und Alyea (Am. Chem. Soc. 51) beobachteten bei der Hemmung der Natriumsulfit-Oxydation durch Alkohole die Bildung von Aldehyd (bzw. Keton), und zwar von 2 Molekülen für jede abgebrochene Reaktionskette; auch hier ist der Mechanismus noch unbekannt.

Temperatur und Strahlung.

1. Reaktionsbeschleunigung durch Temperaturerhöhung.

Die längst bekannte starke Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeiten mit der Temperatur findet einen einfachen zahlenmäßigen Ausdruck in dem Quotienten k_{t+10}/k_t , welcher bei gewöhnlicher Temperatur zwischen den Werten 2 und 3 liegt, eine Erscheinung, auf die zuerst van't Hoff aufmerksam gemacht hat. Indessen können auch höhere Quotienten vorkommen. Dem sehr reichhaltigen Material entnehmen wir einige Beispiele, die sich auf Reaktionen von Lösungen beziehen.

Reaktion	Temperaturintervall	k_{t+10}/k_t	Q
Inversion des Rohrzuckers	25—55	3,6	25 600
Formaldehyd + NaOH (Cannizzaro-Reaktion)	50—85	3,6	24 900
Äthylacetat + NaOH	10—45	1,9	11 400
Äthylacetat + H ₂ O(HCl)	30—50	2,4	17 400
Chloressigsäure + NaOH	25—50	2,6	26 500

Es ist hier nicht der Raum, den Einfluß der Temperatur auf Reaktionsgeschwindigkeiten an sich näher zu behandeln.

Nur diejenigen Tatsachen und Beziehungen können hier erwähnt werden, welche die katalytischen Wirkungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur betreffen.

Der Temperaturkoeffizient $k_t \cdot 10 : k_t$ ändert sich mit der Temperatur, und zwar nimmt der Temperaturkoeffizient im allgemeinen mit abnehmender Temperatur zu und erreicht schon bei den abs. Temperaturen 150—200° ziemlich große Beträge. So fand man z. B. (Phys. Ch. 53) für die Bromierung von Äthylen, welche in Petroleumäther als bimolekulare Reaktion verläuft, im Intervall —80° bis —100° den Temperaturkoeffizienten 6,2.

Über die Abhängigkeit von $k_t \cdot 10 : k_t$ von der Konzentration des Katalysators ist noch wenig bekannt. Wie aus Zeile 4 und 5 der obigen Tabelle hervorgeht, ist der Temperaturkoeffizient der alkalischen und sauren Hydrolyse des Äthylacetates wesentlich verschieden. Das gleiche gilt nicht nur für alle darauf hin untersuchten Carbonsäure-Ester, sondern auch für die eingehend untersuchte Mutarotation der Glukose; auch hier ist also der Temperaturkoeffizient auf der sauren Seite des Stabilitätsmaximums größer als auf der alkalischen.

Vergleicht man für die Inversion des Rohrzuckers die Werte von Q , welche sich (bei 20°) einerseits aus den Konstanten der enzymatischen Reaktion, andererseits aus der durch einen anorganischen Katalysator vermittelten Reaktion berechnen, so erhält man folgende Zahlen:

Rohrzucker-Salzsäure	Rohrzucker-Saccharase
$Q = 25\,600$	$Q = 9400$.

Man sieht also, wie stark der Temperatur-Koeffizient einer Reaktion mit dem Katalysator variieren kann.

Besonders klein ist der Temperaturkoeffizient photochemischer Reaktionen.

Van't Hoff hatte als allgemeinsten Ausdruck für den

Temperatureinfluß auf chemische Reaktionen die Formel vorgeschlagen:

$$(10b) \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C.$$

Von Arrhenius stammt die folgende Formel, welche sich in vielen Fällen der Erfahrung gut anschließt:

$$(11b) \quad k_2 = k_1 e^{\frac{Q(T_2 - T_1)}{R T_1 T_2}}.$$

Diese Formel entsprang der folgenden Erwägung:

„Der große Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit deutet darauf hin, daß die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur nicht durch Änderungen der physikalischen Eigenschaften der reagierenden Körper erklärt werden kann. Es bleibt ein Ausweg offen. . . . Könnte man nicht annehmen, daß auch die Reaktionsgeschwindigkeit (z. B. bei der Inversion von Rohrzucker) . . . davon herrührte, daß die wirklich reagierenden Körper durch die Temperatur stark zunehmen? Der eine wirklich reagierende Körper ist nun das H -Ion der verwendeten Säure. Die Menge dieses Ions ändert sich äußerst wenig mit der Temperatur; hier kann die Erklärung also nicht liegen. Wir müssen daher annehmen, daß der andere wirklich reagierende Körper nicht Rohrzucker ist, da ja die Rohrzuckermenge nicht durch die Temperatur verändert wird, sondern ein anderer hypothetischer Körper, welcher aus Rohrzucker wieder entsteht, sobald er durch die Inversion beseitigt wird. — Dieser hypothetische Körper, nennen wir ihn „aktiven Rohrzucker“, muß mit zunehmender Temperatur sehr schnell zunehmen Er muß also unter Wärmeverbrauch (von q Calorien) aus Rohrzucker sich bilden. . . . Es muß die Menge des „aktiven Rohrzuckers“ M_a der Menge des inaktiven Rohrzuckers M_i proportional sein. Es ist also die Gleichgewichtsbedingung: $M_a = k \cdot M_i$.

Die Form dieser Gleichung zeigt uns, daß aus einer Molekel inaktiven Rohrzuckers eine Molekel „aktiven Rohrzuckers“ entsteht, entweder durch Umlagerung der Atome oder durch Eintritt von Wasser. . . . Nun gilt weiter für die Konstante k die Gleichung

$$\frac{d \log_{nat} k}{dT} = \frac{q}{2 T^2}$$

oder integriert:

$$k_1 = k_0 e^{q(T_1 - T_0) : 2 T_0 T_1}.$$

Nehmen wir weiter an, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nur proportional den Mengen von wirksamen Körpern ist, so wird für konstante Mengen von wirksamer Säure auch die Reaktionsgeschwindigkeit q einer ähnlichen Gleichung unterworfen sein:

$$q_1 = q_0 e^{q(T_1 - T_0) : 2T_0 T_1}.$$

Die Konstante q bzw. Q ändert sich mit der Temperatur nur wenig und gibt, wie erwähnt, in befriedigender Weise die spez. Temperaturabhängigkeit einer Reaktion wieder.“

Aktivierung. In der von Arrhenius aufgestellten Formel (11b) war Q eine Konstante, welcher der Herleitung zufolge die Bedeutung einer Umlagerungs- oder Hydratationswärme des Substrates zukam. In der modernen kinetischen Literatur werden nach Trautz die „aktiven“ Moleküle nicht als eine chemisch definierte bzw. abgegrenzte Molekülarart betrachtet, wie bei Arrhenius, wo sie mit der passiveren Molekülarart im Gleichgewicht ständen. Trautz definiert sie als die Gesamtheit derjenigen Moleküle innerhalb eines und desselben Stoffes, die bei der betreffenden Stoßreaktion bei jedem Stoß reagieren. Bei monomolekularen Reaktionen nennt er diejenigen aktiviert, die von selbst nach einer ihnen eigenen (vor Erreichung des Aktivierungszustandes ablaufenden) Zeitfrist sich umwandeln. Den so definierten Aktivierungsgrad hat er nicht als eine Gleichgewichtsausbeute, sondern als eine Übergangswahrscheinlichkeit aufgefaßt.

Die Entstehungshäufigkeit der damit (1909—11) eingeführten Unterarten der Molekeln (definierte Elektronenlockerungsstufen, sprunghaft voneinander unterschieden), die den späteren Bohr'schen Stufen entsprechen, wird durch den Aktivierungsgrad angegeben dort, wo nicht der Sonderfall eines Aktivierungsgleichgewichtes vorliegt.

Trautz hat zuerst die „Aktivierungswärme“ (Aktivierungsenergie) im obigen Sinn aus dem Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit berechnet, und dadurch den Begriff der Aktivierung präzisiert (Z. Elektroch. 1909. — Lehrb. III. Tl. 72—133).

Zwischen den in dieser Weise bestimmten Aktivierungs-

wärmen und den Werten, welche sich aus der Stoßzahl ergeben, falls man annimmt, daß zwei aktivierte Moleküle tatsächlich bei jedem Zusammenstoß reagieren, ist mehrfach gute Übereinstimmung gefunden worden.

Unter der Annahme, daß nur Molekeln in gewissen Quantenzuständen reagieren und daß die angeregten Molekeln im Energieverteilungszustand mit den normalen Molekeln identisch sind, gelangte Trautz (1920) zu der wichtigen Gleichung:

$$k = 3 \cdot e^{\frac{h\nu}{RT}}.$$

Einige erläuternde Worte zu der S. 53 u. ff. kurz angegebenen Auffassung über den aktivierenden Einfluß des Katalysators bei solchen Säuren- und Basenkatalysen pseudomonomolekularer Reaktionen, bei welchen das Substrat durch Salzbildung mit dem Katalysator auf eine viel höhere spezifische Reaktionsgeschwindigkeit gebracht wird, z. B. bei der Mutarotation der Glukose: Bei der starken Erhöhung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit, welche die Glukose durch die Salzbildung mit Alkali erfährt, ist diese unter Ionisation erfolgende „Aktivierung“ des normalen Substratmoleküls mit einer Energieaufnahme verknüpft bzw. durch diese bedingt. Um hervorzuheben, daß diese im Vergleich zu den normalen Glukosemolekülen „aktivierten“ Glukose-Ionen noch nicht in dem Zustande angenommen werden, in welchem jeder Stoß erfolgreich ist, haben wir die Glukose-Ionen als „reaktionsvermittelnde Moleküle 1. Ordnung“ bezeichnet und sie den „reaktionsvermittelnden Molekülen höherer Ordnung“ gegenübergestellt.

Vielleicht würde es sich empfehlen, diejenigen Moleküle, welche sich auf dem Maximum der Reaktionsfähigkeit befinden, als höchstaktivierte zu bezeichnen und sie den auf eine höhere aber nicht maximale Stufe aktivierten Molekülen gegenüberzustellen.

Durch die Ionisierung (Aufladung an der kritischen Stelle)

des Substrates leistet der Katalysator eine Aktivierungsarbeit, wodurch die aufzuwendende Aktivierungswärme geringer wird. (Vgl. Euler u. Ölander. Anorg. Ch. 152, S. 125.)

Das gleiche läßt sich auch etwa folgendermaßen ausdrücken: Der Energieberg, welcher bei einer bimolekularen oder pseudomonomolekularen exothermen Reaktion zwischen den beiden zum Stoß sich nähernden Molekülen liegt, und welchen die kinetische Energie überwinden muß, wird durch den Katalysator, indem er im obigen Fall aus dem neutralen Glukosemolekül ein Glukose-Anion entstehen läßt, erniedrigt, und es braucht deswegen weniger Energie zu dessen Überwindung aufgewendet werden, mit anderen Worten, der Katalysator ersetzt im Effekt (nicht vollständig hinsichtlich der Art der Wirkung) eine Temperaturerhöhung. Dabei macht es wenig Unterschied, ob man die Zufuhr von innerer Energie (die Anregung) des Substrates durch den Katalysator als Ergebnis eines Reaktions-Stoßes auffaßt oder nicht. (Besonders hingewiesen sei in diesem Zusammenhang noch auf die wichtigen Arbeiten von J. Franck und von O. Klein u. Rosseland über Elektronenstöße.)

Für den Chemiker ist es natürlich eine außerordentlich wichtige Frage, in welcher Weise der Energiebedarf des Moleküls durch den (sauern oder basischen) Katalysator (speziell durch die Ionisierung) herabgesetzt wird. Über die Strukturveränderungen im Innern des Moleküls, die hierbei eintreten, ist noch wenig bekannt, indessen kann man in dieser Hinsicht von optischen Methoden noch weiteren Aufschluß erwarten (Sv. K. T. 42). Auf die Abstandsvergrößerung zwischen den Komponenten wurde bereits S. 59 aufmerksam gemacht und es sollen auch hier nochmals Polanyis Arbeiten über Aktivierung (Z. Elektroch. 29) erwähnt werden.

2. Photoreaktionen.

Ein Molekül kann nicht nur durch Stoß aktiviert werden, sondern auch durch die Absorption eines Lichtquantums.

Spektralgebiete, die der bei der thermischen Erregung kritischen Aktivierungsenergie entsprechen (siehe Tab. S. 33), sind meistens unwirksam. Licht von diesen Wellenlängen wird tatsächlich oft nicht absorbiert. Gewöhnlich muß das Licht kurzwelliger sein, sichtbar oder sogar ultraviolett. Die Lichtmenge wird immer in Quanten von der Größe $h\nu$ aufgenommen; ein in dieser Weise erregtes Molekül kann also einen sehr großen Energieinhalt besitzen. Meistens wird diese Photoenergie nicht nur in Schwingungen oder Rotationen übertragen, sondern sie erregt irgendein Elektron im Molekülverbande. Nachdem das so aktivierte Molekül reagiert hat, kann die überschüssige Energie entweder direkt oder von Abnehmern ausgestrahlt (Phosphoreszenz; Chemiluminiszenz) oder durch Stöße mit anderen Molekülen in Wärme verwandelt werden.

Weil die photochemisch wirksamen Quanta $h\nu$ meist sehr groß sind, ist zu erwarten, daß jedes Molekül, das ein solches Quantum aufnimmt, sofort reagiert, d. h. daß seine Lebensdauer im aktivierten Zustand äußerst kurz ist. Daraus ergibt sich als einfachste theoretische Forderung: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der aufgenommenen Lichtintensität proportional und jedem absorbierten $h\nu$ entspricht ein umgesetztes Molekül (Photochemisches Äquivalentgesetz).

Wenn statt dessen n aufgespeicherte Quanta $h\nu$ erforderlich wären, so würde die Reaktionsgeschwindigkeit der n -ten Potenz der Lichtintensität proportional sein, was niemals beobachtet worden ist.

Unter den experimentellen Bestätigungen des Einsteinschen Gesetzes sei die photographische Reaktion erwähnt: $(\text{AgBr})' = \text{Ag} + \text{Br}$. Wie durch die Arbeiten von Eggert und Noddack (Z. f. Phys. 31) gezeigt wurde, wird durch jedes absorbierte Quantum $h\nu$ ein Br-Atom und ein Ag-Atom gebildet. Bei schwacher Bestrahlung erwies sich die photochemische Quantenausbeute, also der Quotient umgesetzte Moleküle: absorbierte Quanten, sehr nahe 1.

Fajans und Feldmann fanden in ähnlicher Weise für AgCl bei $\lambda = 3650$ AE die photochemische Quantenausbeute $= 0,86$. Sehr nahe $= 1$ ist dieser Wert auch bei der photochemischen Spaltung der Bromessigsäure im Ultraviolett (E. Rudberg). Das Äquivalentgesetz kann als experimentell sichergestellt gelten. Über die Ausnahmen ist folgendes auszuführen.

Das Verhältnis $\varphi = \frac{\text{umgesetzte Moleküle}}{\text{absorbierte Quanten}}$ wäre normalerweise $= 1$. Dieser Wert kann aber unter 1 sinken, wenn $h\nu$ auch an einer solchen Stelle absorbiert werden kann, an der es die Reaktionsfähigkeit des Moleküls nicht beeinflußt. Solche Quanten werden also verschwendet. Eine andere Möglichkeit ist die, daß die Lebensdauer der photoaktivierten Moleküle zu groß ist, daß die erregten Moleküle Zeit haben, deaktiviert zu werden, ehe die Reaktion eingetreten ist.

Andererseits kann die Ausbeute, d. h. obiger Quotient, über den Wert 1 steigen, wenn die Reaktion nicht stattfindet, ehe das aktivierte Molekül mit einem zweiten unaktivierten zusammengestoßen ist, wobei beide umgesetzt werden. Dann wird die Ausbeute $= 2$.

Meist wird es vorkommen, daß die große Energie eines schon umgesetzten Moleküls nicht ausgestrahlt wird, sondern durch Stoß mit einem neuen Molekül des Ausgangsstoffes die Energie auf diesen überträgt, welcher dadurch aktiviert wird und sich umsetzen kann.

Wie ersichtlich, bestehen also, wie bei Faraday's Gesetz, zahlreiche Einflüsse, welche das photochemische Äquivalentgesetz nicht hervortreten lassen.

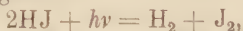
Schließlich kann es vorkommen, daß das erregte Molekül nicht selbst reagiert, sondern beim Zusammenstoß mit einem anderen dessen Reaktion veranlaßt. Ein solcher Fall tritt im photographischen Film auf, der für blaues Licht empfindlich ist. Wenn der Film mit gewissen organischen Farbstoffen

getränkt ist, wird von letzteren auch rotes Licht absorbiert, welches auf diesem Umwege das AgBr beeinflussen kann (Sensibilisatoren). Noch ein zweites Beispiel mag hier erwähnt werden. Durch ultraviolettes Licht erregte Hg-Atome können H_2 in $2 H$ spalten. Hier liegt ein typischer Fall von Katalyse vor. Die Dissoziationsarbeit des Vorgangs $H_2 = 2 H$ beträgt 100 000 cal. Die H_2 -Moleküle selbst absorbieren kein Licht von größerer Wellenlänge als etwa 1200 AE, was 240 000 cal/Mol. entspricht. Hg absorbiert aber u. a. die Wellenlänge 2536,7 AE, dessen Quanten 112 000 cal./Mol. entsprechen. Wenn ein so erregtes Hg-Atom ein Wasserstoffmolekül trifft, so findet die Reaktion statt:

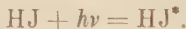


Der atomare Wasserstoff ist durch seine kräftigen Reduktionswirkungen gekennzeichnet.

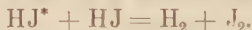
Photochemische Zersetzung von HJ. Als Beispiel für einen Fall, in welchem das Einsteinsche Äquivalentgesetz gilt und von einer Folgereaktion begleitet ist, sei die von E. Warburg untersuchte chemische Zersetzung des Jodwasserstoffs angeführt.



wo die Ausbeute 2 Moleküle pro $h\nu$ beträgt. Man kann folgenden Reaktionsmechanismus annehmen: primär wird 1 HJ aktiviert:



Dann trifft dies aktivierte Molekül ein normales:



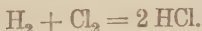
Die folgende Tabelle gibt die experimentell bestimmte Ausbeute für verschiedene Wellenlängen sowie die pro Gramm-Molekül absorbierte Energiemenge.

Wellenlänge AE	$Nh\nu$ cal.	Ausbeute
2070	137 000	1,98
2530	112 000	2,08
2820	100 600	2,09

Da die umgekehrte Reaktion nicht lichtempfindlich ist,

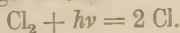
wird ihre Gleichgewichtslage durch die Bestrahlung verschoben.

Schließlich sei nochmals die Chlor-Knallgas-Reaktion angeführt.



Diese Reaktion ist lichtempfindlich und die Ausbeute kann mehr als 10^6 Mol/h ν betragen.

Nernst nahm zur Erklärung ursprünglich folgenden Mechanismus an (vergl. S. 89):



Die Wellenlänge darf nicht mehr als 5000 AE betragen (die Dissoziationsenergie 58 500 cal.). Dann folgt das bereits S. 89 erwähnte Kettensystem: $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$ und $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$ usw., durch welches die hohen photochemischen Ausbeuten erklärt werden. Über die Größe dieser Ausbeute siehe G. Kornfeld (Phys. Chem. 117).

Daß die aktiven Gebilde von zweierlei Art sind, ist natürlich unwichtig. Prinzipiell wichtig ist nur, daß ein Reaktionsprodukt an der maßgebenden Stelle so energisch ist, daß es eine neue Reaktion unmittelbar hervorruft.

Ein Abbruch der Ketten durch fremde Moleküle findet im allgemeinen nicht statt, eine Ausnahme machen Sauerstoffmoleküle. Sauerstoff ist ein kräftiger Inhibitor dieser Reaktion. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges ist in der Tat der Sauerstoffkonzentration umgekehrt proportional. Beim Studium dieser Reaktion muß man also darauf achten, daß man die kleinen anwesenden O_2 -Mengen wirklich kennt, damit man reproduzierbare Werte erhält.

Für jedes absorbierte $h\nu$ bildet sich aus dem Sauerstoff ein Molekül Wasser. Der Inhibitor wird also hier verbraucht, wenn er die Ketten abbricht, eine Erscheinung, die auch bei anderen Kettenreaktionen aufgefunden worden ist (vgl. S. 11; siehe auch Cremer, Phys. Chem. 128).

Bei dieser Reaktion ist also die Annahme von Reaktions-

ketten nicht nur begründet, sondern sie wird auch durch die starke Abweichung von Einsteins Gesetz durch die erwähnten Hemmungen gestützt.

Die Rolle des Wassers bei dieser Reaktion ist noch nicht klar. Möglicherweise liefert die Nernstsche Kette keine ganz erschöpfende Beschreibung; es scheint, daß das Wasser auch beim Beginn der Ketten mitwirkt (siehe A. Coehn u. Mitarb. sowie G. Kornfeld, Phys. Ch. 131).

Namenverzeichnis.

- Abel** 77
Alyea 93, 96
Arrhenius 13, 15, 81, 98, 99
Askey 35, 39, 44

Bach 95
Bäckström 95, 96
Berthelot 83
Bertrand 74
Berzelius 6, 8, 9, 10
Bigelow 75, 89
Bjerrum 82
Björnståhl 80
Bodenstein 22, 23, 28, 44, 89, 92
Böeseken 50
Bohr 30, 99
Bolin, 58, 61
Bonhoeffer 92
Braune 49
Bredig 43, 49, 79
Brönsted 55, 71, 72, 82
Brunius 73

Cassel 66
Christiansen 82, 89
Clausius 21
Coehn 106
Collan 85
Cox 83
Cremer 105

Davy, Edmund 8
Davy, Humprey 8
Dhar 95
Dimroth 83
Dixon 29
Döbereiner 8, 11
Donnan 66
Dufraisse 95
Dulong 8

Eggert 5, 86, 102
Einstein 90, 102, 106
Engfeldt 69
Engler 95
Esson 12
Eucken 5

Fajans 55, 68, 103
Faraday 103

Feldmann 103
Franck 101

Geiger 32
Goldschmidt 59, 60, 63
Grimm 84
Guldberg 10, 12

Haber 87, 92, 93
Halban 83
Harcourt 12
Hellström 78
Heuberger 71
Hinschelwood 35, 37, 39, 44, 93
Hjelt 85
van't Hoff 10, 12, 56, 84, 96, 97
Holmberg 82
Hüttig 79

Ingold 58
Jansson 79

Kailan 85
Karlsson 57
Kindler 58
Kirschhof 7
Klein 101
Kornfeld 105, 106
Kramers 89
Kuhn 78

Laurin 53
Lewis 44
Libavius 6
Liebig 10, 11
Lindemann 32, 34
Ljunggren 69
Loew 78
Lowry 55
Luther 87

Manchot 87
Maxwell 18, 21
Menschutkin 83
Michaelis 54
Millar 49
Mitscherlich 8, 11
Mittasch 88
Moureu 95
Müller von Berneck 79

Myrbäck 5, 17

Nernst 5, 89, 105
Noddack 102
Nuttal 32

Olsson 58
Ostwald 10, 11, 12, 85

Palmaer 47
Perrin 33, 34, 35
Pettersson 63
Planck 30
Polanyi 44, 59, 101
Price 88
Procter 84

Ramberg 71
Raschig 28
Roseland 101
Rudberg, E. 51, 103

Scheibe 84
Schlueter 27
Schmidt 47, 52
Schumacher 92
Schwab 66
v. Schweinitz 92
Sebelius 85
Senter 66, 84
Skrabal 58
Smith 58
Snethlage 49
Svedberg 80

Thénard 8
Thompson 93
Titoff 88, 96
Trautz 27, 28, 44, 99, 100

Waage 12
Walden 83
Warburg, E. 75, 104
Waterstone 19
Wegscheider 58
Weigert 89
Widmark 69, 70
Wieland 74
Wilhelmy 10, 12, 46

Zeile 78

Sachverzeichnis.

- Acetamid** 60
Acetanilid 61
Acetessigester 69
Äquartitionssatz
 v. Waterstone 19
Äquivalentgesetz, photo-
 chemisches 102, 103
Aktivierung 29, 32, 38, 99
Aktivierungsenergie 24, 28,
 32, 33, 90, 99
 —, Übertragung von 39
Aktivierungsgeschwindigkeit 33
Aktivierungswärme 25,
 37, 99
Antiknocks 95
Autokatalysen 84
Avogadros Zahl 20
- Bimolekulare Reaktionen**
 21
- Camphocarbonsäure** 67
Cannizzaro-Reaktion 77
Carbonsäure-Ester 56
- Deformation des Sub-**
 stratmoleküls 55
Diazoessigester 48
Dioxyperazin 63
Dreierstöße 27
- Energieabgabe der Reak-**
 tionsprodukte 42
Enzymatische Spaltungen
 16, 66, 68
Explosionsvorgang, als
 Kettenreaktion 92
- Freiheitsgrade** 19, 24, 38
Gasreaktionen 17, 18
- Glukosat-Ionen** 52
Hydrochinon, Oxydation
 72
- Inhibitoren** 91, 93, 95
Initiatoren 93
Inversion des Rohr-
 zuckers 12, 45
- Katalysatoren, Definition** 9
 —, mikrobiotroge 78,
 80
 —, negative 88, 91
 —, potenzierte 87
Kettenreaktionen 29, 89,
 90
 —, oxydative 95
Konstante, Plancks 30
 —, Boltzmanns 24
 —, monomolekularer Re-
 aktionen 46
- Laktone** 84
Landoltsche Reaktion 86
Lösungsmittel, Einfluß
 auf die Reaktionsge-
 schwindigkeit 43
- Maxwellsches Vertei-**
 lungsgesetz 18
Monomolekulare Reak-
 tionen 31
Mutarotation der Glukose
 49, 50
- Neutralsalzwirkung** 81
 —, exponentielle 82
Nitramidspaltung 71
- Photochemisches Äqui-**
 valentgesetz 102, 103
Photoreaktionen 101
- Pseudomonomolekulare**
 Reaktionen 45
- Quantenausbeute, photo-**
 chemische 102
- Reaktionen, gekoppelte**
 75
 —, monomolekulare 32,
 47
 —, pseudo-monomoleku-
 lare 45
Reaktionsketten 89 u. ff.
Reaktions-Stöße 21, 24,
 101
 —, erfolgreiche 24, 25
Reaktionsvermittelnde
 Moleküle 100
- Salzeffekte, lineare** 82
Stoßzahl 90
 —, bei Gasreaktionen 24
- Strahlung** 17, 96
Substrate, amphotere 53,
 57
- Temperatur** 17, 96
Temperaturkoeffizient 27,
 28, 32, 97
 —, negativer 28
Trimolekulare Reaktionen
 27
- Wasser, verzögernder**
 Einfluß 49, 60, 106
- Zahl, Avogadros** 20
Zwischenprodukte zwi-
 schen Substrat und
 Katalysator 14

Literatur zur Chemie und Technologie

WALTER DE GRUYTER & CO. / BERLIN W 35

Anorganische Chemie. Von Dr. Wilhelm Klemm, o. Professor an der Technischen Hochschule Danzig-Langfuhr. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 18 Figuren. 175 Seiten. 1938. (Sammlung Götschen Bd. 37) Geb. RM. 1.62

Die Nichtmetalle und ihre Verbindungen. Von Dr. A. Benrath, Professor der Chemie an der Universität Bonn.

I. Bor — Kohlenstoff — Silicium — Stickstoff. Mit 9 Figuren. 146 Seiten. 1922. (Sammlung Götschen Bd. 211) Geb. RM. 1.62

II. Wasserstoff — Sauerstoff — Halogene — Edelgase. Mit 24 Figuren. 125 Seiten. 1922. (Sammlung Götschen Bd. 212) Geb. RM. 1.62

Organische Chemie. Von Dr. Wilhelm Schlenk jr. in Berlin. Mit 18 Figuren. 212 Seiten. 1936. (Sammlung Götschen Bd. 38.) Geb. RM. 1.62

Stereochemie. Von Dr. E. Wedekind, o. Professor der Chemie an der Forstlichen Hochschule in Hann.-Münden. Dritte, ungearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 44 Figuren im Text. 134 Seiten. 1923. (Sammlung Götschen Bd. 201) Geb. RM. 1.62

Neuere Arzneimittel, ihre Zusammensetzung, Wirkung und Anwendung. Von Professor Dr. med. C. Bachem, a. o. Professor an der Universität Bonn. Zweite, verbesserte Auflage. 141 Seiten. 1925. (Sammlung Götschen Bd. 669) Geb. RM. 1.62

Geschichte der Chemie. Von Dr. Hugo Bauer, a. o. Professor an der Universität Leipzig.

I. Von den ältesten Zeiten bis Lavoisier. Dritte, verbesserte Auflage. 100 Seiten. 1921. (Sammlung Götschen Bd. 264) Geb. RM. 1.62

II. Von Lavoisier bis zur Gegenwart. Dritte, verbesserte Auflage. 144 Seiten. 1921. (Sammlung Götschen Bd. 265) Geb. RM. 1.62

Thermochemie. Von Dr. W. A. Roth, o. Professor an der Technischen Hochschule Braunschweig. Mit 15 Figuren. 103 Seiten. 1932. (Sammlung Götschen Bd. 1057) Geb. RM. 1.62

Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. Von Dr. Heinrich Danneel.

I. Allgemeine Elektrochemie. Vierte Auflage. Mit 16 Figuren. 186 Seiten. 1924. (Sammlung Götschen Bd. 252) Geb. RM. 1.62

II. Experimentelle Elektrochemie, Meßmethoden, Leitfähigkeit, Lösungen. Mit 26 Figuren und mehreren Tabellen. Dritte Auflage. 131 Seiten. 1925. (Sammlung Götschen Bd. 253) Geb. RM. 1.62

III. Energie. Mit 26 Figuren und mehreren Tabellen. 119 Seiten. 1926. (Sammlung Götschen Bd. 941) Geb. RM. 1.62

IV. Elektrolyse. Mit 41 Figuren und mehreren Tabellen. 144 Seiten. 1928. (Sammlung Götschen Bd. 980) Geb. RM. 1.62

Sammlung elektrochemischer Rechenaufgaben mit einer kurzen Übersicht über die wichtigsten Lehrsätze und Konstanten. Von Dr.-Ing. Gustav F. Hüttig, Professor an der Deutschen Technischen Hochschule Prag. 162 Seiten. 1925. (Sammlung Götschen Bd. 892) Geb. RM. 1.62

- Komplexchemie.** Einführung in die Chemie der komplexen Verbindungen. Von Professor Dr. L. Dede in Gießen. Mit 5 Figuren. 116 Seiten. 1927. (Sammlung Göschen Bd. 981) Geb. RM. 1.62
- Homogene Katalyse I:** Nicht-enzymatische Katalysen. Von Prof. Dr. Hans v. Euler und Dr. A. Ölander in Stockholm. Mit 3 Figuren. 1931. (Sammlung Göschen Bd. 1037) Geb. RM. 1.62
- Homogene Katalyse II:** Enzymatische Katalysen. Von Dr. Karl Myrbäck, Chemisches Institut der Universität Stockholm. Mit 7 Figuren. 1931. (Sammlung Göschen Bd. 1038) Geb. RM. 1.62
- Stöchiometrische Aufgabensammlung.** Von Professor Dr. Wilh. Bahrdt. Mit den Resultaten. Dritte, verbesserte Auflage. 112 Seiten. 1936. (Sammlung Göschen Bd. 452) Geb. RM. 1.62
- Analytische Chemie.** Von Dr. Johannes Hoppe, Leiter des Chemischen Laboratoriums Dr. Bender und Dr. Hobein, München. Vierte, verbesserte Auflage. 1928.
I. Reaktionen. 132 Seiten. II. Gang der qualitativen Analyse. 159 Seiten. (Sammlung Göschen Bd. 247/48) Geb. je RM. 1.62
- Maßanalyse.** Theorie und Praxis der klassischen und der elektrochemischen Titrierverfahren. Von Professor Dr. Gerhart Jander und Dr. Karl Friedrich Jahr. 2 Bände. 1935. I: 139 Seiten. Mit 18 Figuren. (Sammlung Göschen Bd. 221). II: 138 Seiten. Mit 24 Figuren. (Sammlung Göschen Bd. 1002) Geb. je RM. 1.62
- Agrikulturchemische Untersuchungsmethoden.** Von Prof. Dr. Emil Haselhoff. Zweite Auflage. 128 Seiten. 1921. (Sammlung Göschen Bd. 470.) Geb. RM. 1.62
- Allgemeine chemische Technologie.** Von Dr. H. Bausch. 155 Seiten. 1928. (Sammlung Göschen Bd. 113) Geb. RM. 1.62
- Warenkunde.** Von Dr. Karl Hassack. Neubearbeitet von Dr.-Ing. Ernst Beutel, o. ö. Professor der Technologie und Vorstand des Technologischen Institutes der Hochschule für Welthandel in Wien.
I. Teil: Anorganische Waren sowie Kohle und Erdöl. Sechste Auflage. Mit 19 Figuren. 127 Seiten. 1937 Geb. RM. 1.62
II. Teil: Organische Waren. Mit 32 Figuren. Sechste Auflage. 138 Seiten. 1934. (Sammlung Göschen Bd. 222, 223) Geb. RM. 1.62
- Der Torf und seine Verwendung.** Von Ing.-Chem. Johannes Steinert. Mit 65 Abbildungen. 148 Seiten. 1925. (Sammlung Göschen Bd. 895) Geb. RM. 1.62
- Leuchtgasindustrie.** Von Dr. Arthur Fürth. Mit 50 Figuren. 132 Seiten. 1925. (Sammlung Göschen Bd. 907) Geb. RM. 1.62
- Die Mineralöle.** Ihre Gewinnung und Verwertung. Von Dr. Rich. Kißling. 147 Seiten. 1925. (Sammlung Göschen Bd. 889) . . . Geb. RM. 1.62
- Die chemischen Pflanzenschutzmittel, ihre Anwendung und Wirkung.** Von Dr. Ernst Vogt. Zweite Auflage. Mit 15 Abbildungen. 128 Seiten. 1936 (Sammlung Göschen Bd. 923) Geb. RM. 1.62
Saatbeizmittel. Spritz- und Staubmittel. Bodendesinfektion. Begasungs- und Rauchermittel. Mittel zur Bekämpfung von Nagern. Sonstige Pflanzenschutzmittel.

- Metallurgie** (mit Ausnahme der Eisenhüttenkunde). Von Dr. A. Geitz. Zweite, neubearbeitete Auflage. (Sammlung Götschen Bd. 313 u. 314)
I. Mit 10 Figuren. 121 Seiten. 1925.
II. Mit 14 Figuren. 131 Seiten. 1925 Geb. je RM. 1.62
- Eisenhüttenkunde.** Von Prof. Dr.-Ing. M. v. Schwarz. (Sammlung Götschen Bd. 152, 153)
I. Das Roheisen. Mit 34 Abb. u. 1 Tafel. 128 Seiten. 1924.
II. Das schmiedbare Eisen. Mit 52 Abb. und 2 Tafeln. 176 Seiten. 1925.
Geb. je RM. 1.62
- Chemische Technologie des Wassers.** Von W. Olszewski. Mit 42 Fig. 138 Seiten. 1925. (Sammlung Götschen Bd. 909) . . Geb. RM. 1.62
- Wasser und Abwässer,** ihre Zusammensetzung, Beurteilung und Untersuchung. Von Prof. Dr. E. Haselhoff. Zweite Auflage. 143 Seiten. 1919. (Sammlung Götschen Bd. 473) Geb. RM. 1.62
- Mälzerei.** Von Prof. Dr. Heinrich Lüers. Zweite, neubearbeitete Auflage. Mit 16 Abbildungen und 3 Tabellen. 104 Seiten. 1923. (Sammlung Götschen Bd. 303) Geb. RM. 1.62
- Brauerei.** Von Direktor Dr. Paul Dreverhoff. Mit 35 Figuren. 136 Seiten. 1914. (Sammlung Götschen Bd. 724) Geb. RM. 1.62
- Holzverkohlung.** Von Dr. Günther Bugge. Mit 40 Abbildungen. 140 S. 1925. (Sammlung Götschen Bd. 914) Geb. RM. 1.62
- Heil-, Genuß-, Gewürz- und Farbstoffe aus den Tropen und ihre Veredelung.** Von Prof. Dr. Th. Sabalitschka. Mit 16 Abbildungen. 133 Seiten. 1923. (Sammlung Götschen Bd. 874) Geb. RM. 1.62
- Milch, Butter und Käse.** Theorie und Praxis ihrer Gewinnung, Aufbewahrung und Untersuchung. Von Prof. Dr. H. Lüers. Mit 13 Figuren. 131 Seiten. 1923. (Sammlung Götschen Bd. 868) . . Geb. RM. 1.62
- Die Fette und Öle.** Von Dr. K. Braun. Dritte, neubearbeitete Auflage. 128 Seiten. 1926. (Sammlung Götschen Bd. 335) . . Geb. RM. 1.62
- Technische Thermodynamik.** Von Dr.-Ing. Dr. E. h. Wilhelm Nusselt VDI, o. Professor an der Technischen Hochschule München. Mit 65 Abbildungen. 144 Seiten. 1934. (Sammlung Götschen Bd. 1084) Geb. RM. 1.62
- Materialprüfungswesen.** Von Professor Dipl.-Ing. K. Memmler. Vierte, völlig neubearbeitete Auflage. 1930.
I. Metallische Werkstoffe. Mit 40 Abbildungen. 136 Seiten. (Sammlung Götschen Bd. 311) Geb. RM. 1.62
II. Nichtmetallische Werkstoffe und wirtschaftswichtige Verbrauchsstoffe. Mit 26 Abbildungen. 110 Seiten. (Sammlung Götschen Bd. 312)
Geb. RM. 1.62
III. Hilfsmittel der Maschinentechnik — Materialprüfungsmaschinen — Meßgeräte — Überwachung und Eichung von Prüfmaschinen. Mit 70 Abb. 110 Seiten. (Sammlung Götschen Bd. 1029) . . Geb. RM. 1.62
- Metallographie.** Von Prof. E. Heyn und Prof. O. Bauer. Dritte, neubearbeitete Auflage.
I. Die Technik der Metallographie und die Metallographie der einheitlichen Stoffe. Mit 76 Abb. und 8 Lichtbildern auf 4 Tafeln. 128 Seiten. 1926. (Sammlung Götschen Bd. 432) Geb. RM. 1.62
II. Die Metallographie der zusammengesetzten Stoffe, insbesondere Eisen und Kohlenstoff. Mit 42 Abbildungen und 32 Lichtbildern auf 16 Tafeln. 126 Seiten. 1926. (Sammlung Götschen Bd. 433) . . Geb. RM. 1.62

Atomphysik. Von Dr. Karl Bechert und Dr. Christian Gerthsen, o. Professoren an der Universität Gießen.

I. Allgemeine Grundlagen. Mit 52 Abbildungen. 149 Seiten. 1938. (Sammlung Götschen Band 1009). Geb. RM 1.62

II. Theorie des Atombaus. Mit 23 Abbildungen. 174 Seiten. 1938. (Sammlung Götschen Band 1123). Geb. RM 1.62

Lehrbuch der Chemie. Zu eigenem Studium und zum Gebrauch bei Vorlesungen. Von Max Trautz, o. Professor und Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts an der Universität Heidelberg. Drei Bände. Groß-Oktav.

I. Band: Stoffe. Mit zahlreichen Abbildungen im Text und auf Tafeln und Tabellen. XXVIII, 534 Seiten. 1922 . . . RM. 10.—, geb. RM. 11.50

II. Band: Zustände. Mit zahlreichen Abbildungen im Text und auf Tafeln und mit Tabellen. XXXIV, 634 Seiten. 1922. RM. 12.—, geb. RM. 14.—

III. (Schluß)-Band: Umwandlungen. Mit zahlreichen Abbildungen im Text und auf Tafeln und mit Tabellen. XLVI, 1054 Seiten. 1924.

RM. 20.—, geb. RM. 22.50

Praktische Einführung in die allgemeine Chemie. Anleitung zu physikalisch-chemischem Praktikum und selbständiger Arbeit. Von Max Trautz, o. Professor und Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts an der Universität Heidelberg. Mit 187 Abbildungen. Groß-Oktav. XII, 375 Seiten. 1917 RM. 6.—

Lehrbuch der anorganischen Chemie für Studierende an Universitäten und technischen Hochschulen. Von A. F. Holleman, LL. D., D. Sc., F. R. S. E., Vizepräsident der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam. Mit 85 Figuren und einer Spektraltafel. Einundzwanzigste, verbesserte Auflage, bearbeitet von Dr. E. H. Buchner. Oktav. XII, 507 Seiten. Groß-Oktav. 1937 Geb. RM. 14.—

Praktikum des anorganischen Chemikers. Einführung in die anorganische Chemie auf experimenteller Grundlage. Von Emil Knoevenagel, Professor an der Universität Heidelberg. Mit zahlreichen Figuren, 4 Tabellen und 9 Tafeln. Dritte Auflage. Groß-Oktav. XXVIII, 386 Seiten. 1920. Geb. RM. 11.50

Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie. Gegründet von Arthur Stähler. Fortgeführt unter Mitwirkung erster internationaler Fachgenossen von Erich Tiede, o. Professor in Berlin, und Friedrich Richter. Vier Bände. Lexikon-Oktav.

I. Band: Allgemeiner Teil: Das anorganisch-chemische Laboratorium und seine Ausstattung. Mechanische Operationen. (XII und 786 Seiten mit 1064 Abbildungen.) 1913 RM. 40.—, geb. RM. 44.—

II. Band: Physikalische und chemische Operationen. Erste Hälfte: Physikalische Operationen allgemeiner Art. (654 Seiten mit 390 Abbildungen.) 1919 RM. 32.—, geb. RM. 36.—

Zweite Hälfte: Physikalische und chemische Operationen besonderer Art. (X und Seiten 655—1648 mit 624 Abbildungen im Text und auf Tafeln.) 1925 RM. 54.—, geb. RM. 58.—

III. Band: Allgemeiner Teil: Physikochemische Bestimmungen. Erste Hälfte (X und 692 S. mit 354 Abbild.) 1913. RM. 36.—, geb. RM. 40.—

Zweite Hälfte: (VIII und Seiten 693—1575 mit 347 Abbildungen und 1 Tafel.) 1914 RM. 44.—, geb. RM. 48.—

IV. Band: Spezieller Teil. Erste Hälfte: Darstellung von Gasen, Metallen und Legierungen. (314 Seiten mit 116 Abbildungen.) 1916. RM. 16.—

Zweite Hälfte: Ausgewählte Kapitel der präparativen Chemie. Mit Generalregister zum ersten bis vierten Band. (X und Seiten 316 bis 572 mit 62 Abbildungen.) 1926 RM. 14.50.

Band IV kompl. geb. RM. 34.—

Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. Von Heinrich Biltz. 22.—23. Auflage, neu bearbeitet von Wilhelm Klemm und Werner Fischer. Oktav. VIII, 174 Seiten. Mit 24 Abbildungen und 1 Tafel. 1938 Geb. RM. 5.80

Chemische Versuche aus dem Gebiete der anorganischen Chemie. Herausgegeben von Dr. J. K. König. Oktav. VI, 64 Seiten. 1921 . RM. 1.20

Atomtheorie. Von Prof. Dr. phil. Arthur Haas. Mit 64 Fig. im Text und auf 4 Tafeln. 3., völlig umgearb. und wesentlich verm. Aufl. Mit 81 Fig. im Text und auf 5 Tafeln. Groß-Oktav. VIII, 292 Seiten. 1936. RM. 8.50, geb. RM. 10.—

Die Welt der Atome. Zehn gemeinverständliche Vorträge. Von Prof. Dr. phil. Arthur Haas. Mit 37 Fig. Oktav. 130 S. 1926. RM. 4.80, geb. RM 6.—

Die Umwandlungen der chemischen Elemente. Von Prof. Dr. Arthur Haas. Mit 31 Abbildungen. Oktav. VIII, 118 Seiten. 1935. RM. 4.30, geb. RM. 5.—

Erläuterungen zum Gebrauch organischer Reagenzien in der anorganischen Analyse. Ein Hilfsmittel für das chemische Praktikum. Von Dr. Martin Müller, Assistent am Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig. Groß-Oktav. VI, 55 Seiten. 1920 RM. 1.20

Chemie der anorganischen Komplexverbindungen. Ein Grundriß für Studierende. Von Dr. Robert Schwarz, a. o. Professor an der Universität Freiburg i. Br. Oktav. VI, 71 Seiten. 1920 RM. 2.50

Lehrbuch der organischen Chemie. Von A. F. Holleman. 20. Auflage, umgearbeitet und vermehrt von Friedrich Richter. Oktav. XII, 546 Seiten. Mit 75 Figuren. 1935 Geb. RM. 14.—

Die Praxis des organischen Chemikers. Von Dr. Ludwig Gattermann, weiland Geh. Hofrat, Professor an der Universität Freiburg. Fünfundzwanzigste Auflage, bearbeitet von Dr. Heinrich Wieland, o. Professor an der Universität München. Mit 58 Abbildungen im Text. Oktav. VI, 428 Seiten. 1937. Geb. RM. 12.—

Einfache Versuche auf dem Gebiete der organischen Chemie. Eine Anleitung für Studierende, Lehrer an höheren Schulen und Seminaren, sowie zum Selbstunterricht. Von A. F. Holleman. Vierte, vermehrte und verbesserte Auflage von Friedrich Richter. Oktav. X, 92 Seiten. 1933. Geb. RM. 2.80

Naphtenverbindungen, Terpene und Campherarten inkl. Pinusharzsauren sowie Körper der Kautschukgruppe. Eigene Beiträge zur Chemie der alicyclischen Verbindungen, zum Teil auch in bezug auf die Technik und mit Anregungen für weitere Arbeitsaufgaben. Von Ossian Aschan. Groß-Oktav. XV, 378 Seiten. 1929 RM. 30.—, geb. RM. 32.—

Kurzgefaßtes Lehrbuch der physiologischen Chemie. Von S. Edlbacher, a. o. Professor an der Universität Basel. Fünfte, umgearbeitete Auflage. Groß-Oktav. VI, 312 Seiten. 1938 Geb. RM. 10.—

Praktikum der physiologischen Chemie. Von S. Edlbacher, a. o. Professor an der Universität Basel. Oktav. VI, 92 Seiten. 1932. Geb. RM. 4.50

Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart. Zugleich Einführung in das Studium der Chemie. Von Dr. Ernst von Meyer, Geh. Hofrat, o. Professor der Chemie an der Technischen Hochschule in Dresden. Vierte, verbesserte und vermehrte Auflage. Groß-Oktav. XIV, 616 Seiten. 1914 Geb. RM. 22.—

Chemisches Praktikum für Anfänger. Mit Berücksichtigung der Technologie. Von Prof. Dr. Arthur Binz. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. Groß-Oktav. VII, 94 Seiten. 1926 Geb. RM. 5.—

- Kurzes chemisches Praktikum für Mediziner und Landwirte.** Von Fritz Arndt, o. Professor an der Universität Breslau. Vierzehnte bis siebzehnte Auflage. Groß-Oktav. VIII, 100 Seiten. 1932 . Geb. RM. 8.60
- Qualitative Analyse unorganischer Substanzen.** Von Heinrich Biltz, o. Professor an der Universität Breslau. Mit 8 Figuren. Dreizehnte und vierzehnte Auflage. Oktav. III, 64 Seiten. 1936. . . Geb. RM. 3.20
- Die Hilfsmittel und Grundlagen des präparativ-chemischen und analytisch-chemischen Arbeitens.** Von Dr. Joseph Klein. Mit 11 Figuren im Text. Oktav. VIII, 116 Seiten. 1921 RM. 2.—
- Die Industrielle Chemie in ihrer Bedeutung im Weltbild** und Erinnerungen an ihren Aufbau nach 25 Vorlesungen an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt M. von Prof. Dr., Dr. ing. e. h. Albrecht Schmidt, E. B. d. Landw. Hochschule Berlin. Oktav. XXXIX, 829 Seiten 1934. RM. 10.—, geb. 12.—
- Farbenchemisches Praktikum.** Zugleich Einführung in die Farbenchemie und Färbereitechnik. Von Dr. Richard Möhlau und Dr. Hans Th. Bucherer, vorm. o. Professoren an der Technischen Hochschule in Dresden. Dritte, neubearbeitete Auflage. Mit sieben Tafeln mit Ausfärbungsmustern. Groß-Oktav. X, 389 Seiten. 1926 Geb. RM. 22.—
- Die Anstrichstoffe.** Ein Auskunftsbuch über ihre Rohstoffe, Herstellung, Eigenheiten, Verwendung, Bezugsquellen usw. Herausgegeben von Dr. Gustav Plessow. IV, 228 Seiten. Mit 5 Farbentafeln. Lexikon-Oktav. 1928 Geb. RM. 15.—
- Allgemeine Photochemie.** Ein Hand- und Lehrbuch für Studium und Forschung. Für Mediziner, Biologen, Agrikultur-Chemiker, Botaniker usw. Von Dr. J. Plotnikow, ö. o. Prof. und Direktor des Physikal.-Chem. Instituts an der Techn. Fakultät der Univ. Zagreb. Zweite, umgearbeitete und erweiterte Auflage. Mit 218 Figuren im Text. Groß-Oktav. VIII, 909 Seiten. 1936. RM. 28.50, geb. RM. 30.—
- Grundriß der Photochemie** in elementarer Darstellung als Einführung in das Studium. Von Dr. J. Plotnikow, Professor an der Universität Zagreb. Mit 34 Figuren im Text. Oktav. VI, 196 Seiten. 1923. RM. 4.—, geb. RM. 5.—
- Über die photochemische Valenz** und die Lichtempfindlichkeit des Körpers. Von Dr. J. Plotnikow, Professor an der Universität Zagreb. Mit 1 Figur im Text. Groß-Oktav. 36 Seiten. 1920 RM. 1.20
- Spektroskopie.** Von Professor Dr. Karl Wilh. Meißner. Mit 102 Figuren. 1935. (Sammlung Götschen Bd. 1091) Geb. RM. 1.62
- Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse.** Von Prof. Dr. Arthur Schleede und Dr. Erich Schneider. Zwei Bände. Groß-Oktav. 1929.
- I. Band: Mit 249 Figuren und 57 Tabellen im Text. VIII, 336 Seiten. RM. 18.50, geb. RM. 20.—
- II. Band: Mit 553 Figuren und 40 Tabellen im Text. IV, 344 Seiten. RM. 22.50, geb. RM. 24.—
- Künstliche Verwandlung der Elemente (Zertrümmerung der Atome).** Von Dr. Hans Pettersson in Göteborg (Schweden). Aus dem Schwedischen übersetzt von Elisabeth Kirsch. Mit 59 Figuren im Text. Groß-Oktav. VIII, 151 Seiten. 1929 RM. 8.—, geb. RM. 9.—
- Blücher-Lange, Auskunftsbuch für die chemische Industrie.** Vierzehnte, völlig umgearbeitete Auflage, besorgt von Dr. Otto Lange. Groß-Oktav. VI, 862 Seiten. 1931 Geb. RM. 50.—

- Die Darstellung der seltenen Erden.** Von Dr. C. Rich. Böhm, Chemiker in Berlin. Zwei Bände. Lexikon-Oktav. XXXII, 492 und VII, 484 Seiten. 1905 RM. 42.—
- Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker.** Gegründet von Professor Dr. F. W. Küster †. Für den Gebrauch im Unterrichtslaboratorium und in der Praxis berechnet und mit Erläuterungen versehen. Nach dem gegenwärtigen Stande der Forschung bearbeitet von Dr. A. Thiel, o. ö. Professor der physikalischen Chemie, Direktor des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Marburg. Einundvierzigste bis fünfundvierzigste Auflage. Oktav. 216 Seiten. 1935. Geb. RM. 6.80
- Taschenbuch für die Lebensmittelchemie.** Hilfstabellen für die Arbeiten des Chemikers, Lebensmittelchemikers, Gärungschemikers, Fettchemikers, Wasserchemikers und von verwandten Berufen. Zusammengestellt und bearbeitet von Dr. A. Thiel, Professor an der Universität Marburg, und Dr. R. Strohecker, Stadtchemiker in Frankfurt a. M., unter Mitwirkung von Dr. H. Patzsch, Stabsapotheker, Osnabrück. Oktav. XI, 173 Seiten. 1938 Geb. RM. 8.60
- Leitfaden der modernen Parfümerie.** Von Alfons M. Burger. Mit 5 Abbildungen im Text. XII, 208 Seiten. 1930. RM. 8.50, geb. RM. 10.—
- Etymologisches Wörterbuch der Naturwissenschaften und Medizin.** Sprachliche Erklärung der wichtigeren Ausdrücke und Namen der Anatomie, Astronomie, Biologie, Botanik, Chemie, Geographie, Geologie, Medizin, Mineralogie, Naturphilosophie, Paläontologie, Physik, Psychologie und Zoologie. Von Dr. C. W. Schmidt. Oktav. VII, 138 S. 1923 Geb. RM. 2.—
- Lehrbuch der Mathematik** zum Selbstunterricht und für Studierende der Naturwissenschaften und der Technik. Eine Einführung in die Differential- und Integralrechnung und in die analytische Geometrie. Von Professor Dr. Dr.-Ing. Georg Scheffers. Mit 438 Figuren. Siebente Auflage. Lexikon-Oktav. VIII, 743 Seiten. 1938 Geb. RM. 15.—

Handbuch der neuzeitlichen Wehrwissenschaften

Herausgegeben im Auftrage der Deutschen Gesellschaft für Wehrpolitik und Wehrwissenschaften und unter Mitarbeit zahlreicher Sachverständiger von
HERMANN FRANK E. Generalmajor a. D.

4 Bände. Lexikon-Oktav.

Bisher sind erschienen:

1. Band: **Wehrpolitik und Kriegführung.** Mit 81 farbigen und schwarzen Tafeln und 147 Skizzen im Text. XIII, 749 Seiten. 1936.

2. Band: **Das Heer.** XII, 804 Seiten. 1937.

Subskriptionspreis für Band 1 und 2 bei Bezug des Gesamtwerkes gebunden je RM. 32. —, bei Einzelbezug gebunden je RM. 36. —.

3. Band: 1. Teil: **Die Kriegsmarine.** Mit 27 farbigen und schwarzen Tafeln und 113 Abbildungen bzw. Skizzen im Text. XII, 451 Seiten. 1938.

2. Teil: **Die Luftwaffe.** Mit 46 farbigen und schwarzen Tafeln und 105 Abbildungen bzw. Skizzen im Text. XII, 451 Seiten. 1938.

Subskriptionspreis für Band 3, 1. und 2. Teil bei Bezug des Gesamtwerkes geb. je RM. 27. —, bei Einzelbezug geb. je RM. 30. —.

In Vorbereitung befindet sich:

Band 4: Wehrwirtschaft und Wehrtechnik.

... Insgesamt kann man von diesem ausgezeichneten, mit ungewöhnlichem Fleiß und Verständnis aufgebauten Nachschlagewerk, das alle Fragen der Wehrpolitik und Kriegführung beantwortet, nur wünschen, daß es die allerweiteste Verbreitung finden möge. Dankenswerterweise hat der Verlag eine ratenweise Bezahlung zugewilligt, so daß auch der junge Offizier und jeder kriegswissenschaftlich interessierte Leser sich das Werk beschaffen kann. Es ist dabei zu bemerken, daß der Band bei der Fülle des Inhalts, insbesondere in Ansehung der vielen kostspieligen Skizzen, als preiswert zu bezeichnen ist, da das Werk die Beschaffung vieler Bücher erübrigt."

General d. Inf. Wetzel im Militär-Wochenblatt Nr. 37, 1936.

Das Werk wird durch Ergänzungshefte vor dem Veralten geschützt.

WALTER DE GRUYTER & CO., BERLIN W 35



W8-BIA-800

